

# Silylierungs- und Desilylierungs-Experimente mit sterisch gehinderten Stannylphosphanen

Dieter Hänssgen\* und Heinz Aldenhoven

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 20. März 1990

**Key Words:** Tin / Tin-phosphorus compounds / NMR,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{119}\text{Sn}$

## Silylating and Desilylating Experiments with Sterically Hindered Stannyl Phosphanes

$\text{MeP}(\text{SiMe}_3)_2$  reacts with  $\text{tBu}_2\text{SnCl}_2$  to give the four-membered ring  $(\text{tBu}_2\text{SnPMe})_2$  (**1**). Mixed silyl-stannyl-substituted phosphanes  $\text{tBu}_3\text{SnP}(\text{SiMe}_3)_2$  (**2**) and  $\text{tBu}_2\text{Sn}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**3**) are obtained by metathesis of  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$  with  $\text{tBu}_3\text{SnCl}$  and  $\text{tBu}_2\text{SnCl}_2$ , respectively. Methanolysis of **2** and **3** yields the

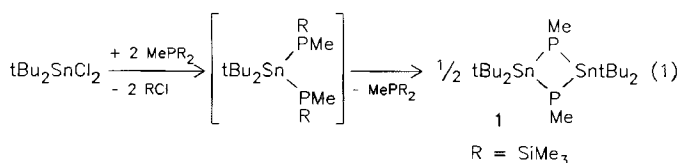
corresponding PH compounds  $\text{tBu}_3\text{SnPH}_2$  (**4**) and  $\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{PH}_2)_2$  (**5**). On heating of **5**, the four-membered ring  $(\text{tBu}_2\text{SnPH})_2$  (**6**) is formed by a condensation reaction. The new compounds are characterized by NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) and mass spectroscopy.

Die Spaltung der Silicium-Phosphor-Bindung in Silylphosphanen  $\text{Me}_3\text{SiPR}_2$  ( $\text{R} = \text{Organyl}$  oder  $\text{Me}_3\text{Si}$ ) durch Additions- oder Kondensationsreaktionen hat sich als vielfältig nutzbares Prinzip zum Aufbau von Atomsequenzen mit Phosphor-Kohlenstoff- und Phosphor-Element-Bindungen bewährt<sup>1)</sup>. Entsprechende Reaktionen mit gemischt silyl-stannyl-substituierten Phosphanen  $\text{Me}_3\text{SiP}(\text{SnR}_3)\text{R}'$  ( $\text{R}' = \text{Organyl}$ ,  $\text{SiR}_3$  oder  $\text{SnR}_3$ ) würden weitere Synthesewege eröffnen, da der Reaktivitätsunterschied zwischen Si-P- und Sn-P-Bindung, etwa bei Protolysereaktionen mit Wasser oder Alkoholen<sup>2,3)</sup>, zur gezielt sukzessiven Bindungsspaltung der Element-Phosphor-Funktionen genutzt werden könnte. Die Reindarstellung dieser Phosphane ist im Regelfall mit Schwierigkeiten verbunden, da es infolge labiler Element-Phosphor-Bindungen zu Austauschreaktionen kommt<sup>4)</sup>. Durch Einführung sperriger Organyl- oder Organyl-element-Reste gelingt es jedoch, die gewünschten Reaktionsprodukte kinetisch zu stabilisieren<sup>5,6)</sup>. — Im Rahmen dieser Thematik haben wir die Reaktionen zwischen sterisch gehinderten Chlorstannanen und Silylphosphanen mit dem Ziel untersucht, stabile Silyl-Stannyl-Phosphane herzustellen und diese durch (selektive) protolytische Si-P-Bindungsspaltung zu derivatisieren.

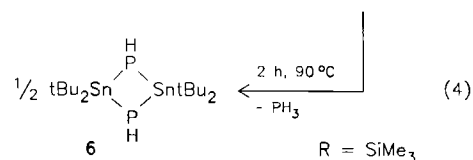
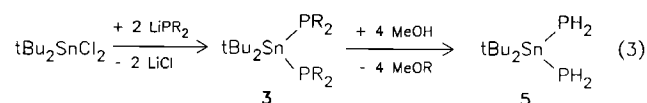
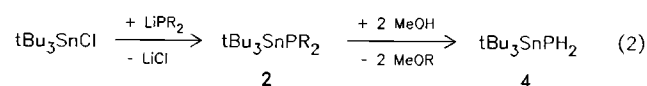
### Ergebnisse und Diskussion

Abweichend von den Reaktionen der Methylchlorstannane  $\text{Me}_n\text{SnCl}_{(4-n)}$  ( $n = 1, 2$  oder  $3$ ) mit Silylphosphanen  $\text{Me}_3\text{SiPR}_2$  ( $\text{R} = \text{tBu}$  oder  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), bei denen teilweise schon bei Raumtemperatur ein glatter Austausch der Organo-Element-Substituenten erfolgt<sup>4,7)</sup>, bleibt dieser bei den sterisch gehinderten Chlorstannanen  $\text{tBu}_3\text{SnCl}$  und  $\text{tBu}_2\text{SnCl}_2$  unter diesen Bedingungen aus. Dagegen setzen sich Methylbis(trimethylsilyl)phosphan und  $\text{tBu}_2\text{SnCl}_2$  im molaren Verhältnis 2:1 in Dimethoxyethan rasch und praktisch quantitativ unter Chlorsilan-Bildung um. Anstelle des gewünsch-

ten und NMR-spektroskopisch als Intermediat nachweisbaren silylsubstituierten Diphosphinostannans  $\text{tBu}_2\text{Sn}[\text{PMe}(\text{SiMe}_3)]_2$  erhält man jedoch nach Gl. (1) dessen Kondensationsprodukt  $(\text{tBu}_2\text{SnPMe})_2$  (**1**), das aus der Reaktionslösung kristallin ausfällt (Ausb. 54%).



Nicht zu spontanen Folgereaktionen neigende Silyl-Stannyl-Phosphane  $\text{tBu}_3\text{SnP}(\text{SiMe}_3)_2$  (**2**) und  $\text{tBu}_2\text{Sn}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**3**) werden bei der Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid mit  $\text{tBu}_3\text{SnCl}$  [Gl. (2)] und  $\text{tBu}_2\text{SnCl}_2$  [Gl. (3)] in Ether erhalten. Die Verbindungen lassen sich in Ausbeuten  $>75\%$  isolieren.



**1** bis **3** bilden farblose, oxidations- und hydrolyseempfindliche Kristalle mit guter Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln wie Ether, aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. **1** und **2** sind bei Raumtemperatur beständig,

3 ist lediglich bei Temperaturen unter  $-50^{\circ}\text{C}$  haltbar. Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen folgen aus der Elementaranalyse, Molmassebestimmung (kryoskop. in Benzol) sowie den Ergebnissen der Massen- und NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ). In Lösung und in der Gasphase liegen sie monomer vor, wobei im EI-Massenspektrum von Ringverbindung **1** das Molekül-Ion und bei den offenkettigen Verbindungen **2** und **3** jeweils das Fragment ( $\text{M} - \text{tBu}$ ) als Ion der höchsten Massenzahl auftritt. Bei den NMR-Spektren stehen chemische Verschiebungen, Multiplizitäten und rel. Intensität der integrierten Signale ( $^1\text{H}$ ) im Einklang mit den angegebenen Formeln. Auffallend bei **2** und **3** ist die starke Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der  $^1\text{H}$ ,  $\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungen, ein Effekt, der auf Gleichgewichtszustände mit unterschiedlichem Solvationsgrad des Lösungsmittels hinweist<sup>9)</sup>.

In Ether reagieren **2** und **3** mit Methanol unter selektiver Si-P-Bindungsspaltung zu den korrespondierenden PH-Derivaten  $\text{tBu}_3\text{SnPH}_2$  (**4**) [Gl. (2)] und  $\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{PH}_2)_2$  (**5**) [Gl. (3)], die nach Eindampfen des Lösungsmittels quantitativ anfallen; die Sn-P-Bindung wird auch mit Methanol im Überschuß nicht angegriffen. Die partielle Methanolyse von **2** und **3** liefert Gemische aus Si-PH-substituierten Stannylphosphanen, die sich NMR-spektroskopisch belegen aber nicht auftrennen lassen, da bei der Aufarbeitung durch Isomerisierung **2** und **4** bzw. **3** und **5** gebildet werden.

Die Identität von **4** folgt aus dem Vergleich der physikalischen und spektroskopischen Daten mit einer auf anderem Wege hergestellten authentischen Substanzprobe<sup>9)</sup>. **5** liegt nach den Ergebnissen der Kryoskopie (Benzol) und dem EI-Massenspektrum monomer vor. Im Massenspektrum finden sich neben dem Molekül-Ion noch die konstitutionsrelevanten Fragment-Ionen ( $\text{M} - \text{PH}_2$ ) und ( $\text{M} - \text{tBu}$ ).  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigen die Signalmuster zweier kernmagnetisch äquivalenter  $\text{PH}_2$ -Gruppen. Die Größe der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Verschiebung von Diphosphinostannanen  $\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{PRR}')_2$  wird durch die Substituenten R und R' nur wenig beeinflusst, ein Phänomen, das entsprechend auch bei Phosphinostannanen  $\text{tBu}_3\text{SnPRR}'$  beobachtet wird<sup>10)</sup>. Hinweise auf die Koordinations-Situation in letzteren Verbindungen geben jedoch die  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten, die mit zunehmender sterischer Belastung des Sn-Atoms durch R und R' anwachsen (Werte der  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplung jeweils in Klammern):  $\text{tBu}_3\text{SnPH}_2$  (625.0),  $\text{tBu}_3\text{SnPH}(\text{SiMe}_3)$  (859.0),  $\text{tBu}_3\text{SnPHtBu}$  (897.0)  $\text{tBu}_3\text{SnP}(\text{SiMe}_3)_2$  (1027.8),  $\text{tBu}_3\text{SnP}(\text{tBu})\text{SiMe}_3$  (1111.2 Hz). Zur Indikation der Sn-Koordination in Diphosphinostannanen  $\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{PRR}')_2$  ist die  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{31}\text{P}$ -Kopplung weniger brauchbar, da bei entsprechender Reihung von R und R' teilweise nur unwesentliche Änderungen registriert werden und zusätzlich Diskontinuitäten auftreten<sup>11)</sup>:  $\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{PH}_2)_2$  (650.0),  $\text{tBu}_2\text{Sn}[\text{PH}(\text{SiMe}_3)]_2$  (920.4),  $\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{PHtBu})_2$  (890.1),  $\text{tBu}_2\text{Sn}[\text{PSiMe}_3]_2$  (1030.4 Hz).

Grundlegende Unterschiede im Kondensationsverhalten zwischen PH-funktionellen Diphosphinostannanen  $\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{PHR})_2$  und den entsprechenden NH-funktionellen Diaminostannanen  $\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{NHR})_2$  zeigt ein Vergleich der Salzreaktionen von  $\text{tBu}_2\text{SnCl}_2$  mit Alkalimetallphosphiden oder

-amiden. Mit  $\text{LiNHtBu}$  endet die Reaktion auf der Stufe des Diaminostannans  $\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{NHtBu})_2$ , das auch beim mehrstündigen Erhitzen auf  $120^{\circ}\text{C}$  nicht zum Cyclodistannazan ( $\text{tBu}_2\text{SnNtBu}$ )<sub>2</sub> kondensiert<sup>12,13)</sup>. Bei der entsprechenden Reaktion mit (sterisch anspruchslosem)  $\text{KNH}_2$  entsteht hingegen unter spontaner Kondensation das Cyclotristannazan ( $\text{tBu}_2\text{SnNH}$ )<sub>3</sub>; Hinweise auf die Bildung des Zwischenproduktes  $\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_2$  finden sich nicht<sup>14)</sup>. Gegenläufige Trends im Kondensationsverhalten beobachtet man bei den Diphosphinostannanen  $\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{PHR})_2$ : Bei der Reaktion von  $\text{LiPHtBu}$  mit  $\text{tBu}_2\text{SnCl}_2$  ist die PH-Verbindung  $\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{PHtBu})_2$  NMR-spektroskopisch als Intermediat nachweisbar; ihre Bildung aus den Edukten und die nachfolgende Kondensation zur Ringverbindung ( $\text{tBu}_2\text{SnPtBu}$ )<sub>2</sub> verlaufen jedoch mit vergleichbarer Geschwindigkeit und verhindern ihre Reindarstellung<sup>9)</sup>. Entsprechende Umsetzungen mit  $\text{NaPH}_2$  enden dagegen auf der Stufe des thermisch stabilen Diphosphinostannans  $\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{PH}_2)_2$  (**5**). Erst beim Erhitzen kondensiert **5** teilweise unter  $\text{PH}_3$ -Abspaltung nach Gl. (4) zum viergliedrigen Stanna-Heterocyclus ( $\text{tBu}_2\text{SnPH}$ )<sub>2</sub> (**6**), über dessen Isolierung und Eigenschaften wir bereits berichtet haben<sup>6)</sup>.

Die Befunde legen nahe, daß eine kinetische Molekülstabilisierung durch P-tBu-Gruppen im Falle des PH-funktionellen Diphosphinostannans  $\text{tBu}_2\text{Sn}(\text{PHtBu})_2$  keine oder nur geringe Bedeutung besitzt und durch einen inversen, intermolekulare Wechselwirkungen begünstigenden Effekt dieser Gruppe überkompensiert wird. Worauf dieser beruht, ist auf der Grundlage des bislang verfügbaren Vergleichsmaterials noch nicht zufriedenstellend zu beantworten.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen. Der Fa. *Höchst AG/Werk Knapsack*, D-5300 Hürth, danken wir für eine Chemikalienspende.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff unter Argon als Schutzgas durchgeführt. — NMR-Spektren: Varian EM 390 ( $^1\text{H}$ ), FT 80 A; Lösungsmittel:  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; Proben-Temp.  $23^{\circ}\text{C}$ . Standards: TMS intern ( $^1\text{H}$ ),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern ( $^{31}\text{P}$ ),  $\text{Me}_3\text{Sn}$  intern ( $^{119}\text{Sn}$ ). — Massenspektren: Kratos MS 30 und VG 12-250. Elektronenstoß-Ionisation bei 70 eV. Massenzahlen bezogen auf das Nuklid  $^{120}\text{Sn}$ , Fragment-Ionen in Auswahl. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium E. Pascher, Oberwinter/Rhein. — Nach Literaturvorschriften hergestellte Verbindungen:  $\text{tBu}_3\text{SnCl}$ <sup>15)</sup>,  $\text{tBu}_2\text{SnCl}_2$ <sup>16)</sup>,  $\text{NaPH}_2$ <sup>17)</sup>,  $\text{MeP}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>18)</sup>,  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>8)</sup>.

*2,2,4,4-Tetra-tert-butyl-1,3-dimethyl-1,3,2,4-diphosphadistannetan (1)*: 3.14 (10.3 mmol)  $\text{tBu}_2\text{SnCl}_2$  werden in 20 ml Dimethoxyethan (DME) gelöst und bei  $-35^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 90 min mit 1.98 g (10.3 mmol)  $\text{MeP}(\text{SiMe}_3)_2$  in 10 ml DME versetzt. Beim Einengen der Reaktionslösung fällt **1** kristallin aus; Ausb. 1.64 g (54%); Schmp.  $155^{\circ}\text{C}$  (DME). —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.46$  (s, 36H, Sn-tBu),  $\delta = 1.76$  (dd, 9H, PMe);  $^3J(\text{H}_3\text{C}-\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 68, 72$  Hz,  $^2J(\text{H}_3\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$  Hz. —  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -136.6$  (s);  $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 708.8, 741.9$  Hz. —  $^{119}\text{Sn}$ -NMR:  $\delta = 0.63$  (t). — MS:  $m/z$  (%) = 560 (0.20) [ $\text{M}^+$ ], 501 (7.2) [ $\text{M} - \text{tBu}$ ], 315 (4.3) [ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Me}$ ].

$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Sn}_2$  (557.9)

Ber. C 38.76 H 7.59

Gef. C 38.58 H 7.46 Molmasse 539 (kryoskop. in Benzol)

(*Tri-tert-butylstannyl*)bis(trimethylsilyl)phosphan (**2**): 3.51 g (11.1 mmol)  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \times 1.80$  THF in 50 ml Cyclohexan werden bei 0°C mit 3.63 g (11.1 mmol)  $\text{tBu}_3\text{SnCl}$  in 15 ml Cyclohexan tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wird 6 h bei Raumtemp. gerührt und nach Abtrennen vom LiCl zur Trockene eingedampft; farblose Kristalle; Ausb. 4.55 g (88%), Schmp. 87°C (Toluol/Acetonitril). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.40$  (s, 36H, Sn-tBu),  $\delta = 0.52$  (d, 18H, SiMe);  $^3J(\text{H}_3\text{C-C-}^{117/119}\text{Sn}) = 62, 64$  Hz,  $^3J(\text{H}_3\text{C-Si-}^{31}\text{P}) = 4$  Hz. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -272.3$  (s);  $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 985.8, 1030.8$  Hz. —  $^{119}\text{Sn-NMR}$ :  $\delta = 30.46$  (d). — MS:  $m/z$  (%) = 411 (21.3)  $[\text{M} - \text{tBu}]$ , 225 (7.0,  $\text{SnPSiMe}_3$ ), 209 (16.1,  $\text{SnPSiMe}_2$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{PSi}_2\text{Sn}$  (467.4)

Ber. C 46.26 H 9.71

Gef. C 46.45 H 9.76 Molmasse 458 (kryoskop. in Benzol)

*Di-tert-butyl-bis[bis(trimethylsilyl)phosphino]stannan* (**3**): Zu einer Lösung von 9.76 g (31.0 mmol)  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \times 1.80$  THF in 30 ml Cyclohexan werden bei 0°C 4.70 g (15.5 mmol)  $\text{tBu}_2\text{SnCl}_2$  in 20 ml Cyclohexan getropft. Die Lösung wird 6 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abtrennen vom LiCl und Eindampfen der Reaktionslösung verbleibt ein blaßgelbes Öl, aus dem **3** nach Versetzen mit wenig Ether beim Abkühlen in Form farbloser Kristalle ausfällt; Ausb. 6.90 g (76%), Schmp. 87°C (Ether). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.48$  (s, 18H, tBu), 0.52 (d, 36H, SiMe<sub>3</sub>);  $^3J(\text{H}_3\text{C-C-}^{117/119}\text{Sn}) = 76, 78$  Hz;  $^3J(\text{H}_3\text{C-Si-}^{31}\text{P}) = 3$  Hz. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -252.7$  (s);  $J(^{31}\text{P-}^{119}\text{Sn}) = 984.7, 1030.4$  Hz. —  $^{119}\text{Sn-NMR}$ :  $\delta = 96.7$  (t). — MS:  $m/z$  (%) = 531 (45.0)  $[\text{M} - \text{tBu}]$ , 297 (45.2)  $[\text{SnP}(\text{SiMe}_3)_2]$ , 209 (23.0)  $[\text{SnPSiMe}_2]$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{54}\text{P}_2\text{Si}_4\text{Sn}$  (587.6)

Ber. C 40.88 H 9.26

Gef. C 41.13 H 9.25 Molmasse 578 (kryoskop. in Benzol)

(*Tri-tert-butylstannyl*)phosphan (**4**): 8.52 g (18.21 mmol) **2** werden in 30 ml Ether gelöst und bei -40°C 0.58 g (18.2 mmol) Methanol in 10 ml Ether zugetropft. Man rührt 4 h bei Raumtemp., dampft dann das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand fraktionierend i. Vak.; Ausb. 5.60 g (95%), Sdp. 58°C/1 Pa, Schmp. 66°C (Lit.<sup>9</sup> 65–67°C). NMR- und MS-Daten stimmen mit denen einer nach Lit.<sup>9</sup> hergestellten Substanzprobe überein.

*Di-tert-butyl-diphosphinostannan* (**5**): a) 4.50 g (7.60 mmol) **3** werden in 10 ml Ether gelöst und bei -35°C mit 7.43 ml (184 mmol) Methanol in 5 ml Ether tropfenweise versetzt. Man läßt auf Raumtemp. kommen und erwärmt noch 30 min auf 30°C. Nach Eindampfen der Reaktionslösung wird i. Vak. bei 90°C/1 Pa rasch destilliert; Ausb. 1.90 g (83%). Eigenschaften und spektroskop. Daten s. unter b).

b) 3.04 g (10.0 mmol)  $\text{tBu}_2\text{SnCl}_2$ , gelöst in 15 ml Hexan, werden bei -40°C zu einer Lösung von 1.12 g  $\text{NaPH}_2$  (20.0 mmol) in 100 ml  $\text{NH}_3$  getropft. Anschließend wird die Reaktionslösung bei -35°C zur Trockene eingedampft und der Rückstand bei 0°C in Pentan aufgenommen. Nach Abtrennen vom NaCl und Eindampfen des Lösungsmittels wird i. Vak. bei 90°C/1 Pa rasch destilliert;

farblos, wachsartiger Feststoff; Ausb. 1.55 g (52%), Schmp. 44°C. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.33$  (s, 18H, Sn-tBu),  $\delta = 1.28$  (dd, 4H, PH);  $^3J(\text{H}_3\text{C-C-}^{117/119}\text{Sn}) = 72, 76$  Hz,  $J(^1\text{H-}^{31}\text{P}) = 168$  Hz,  $^3J(^1\text{H-P-Sn-}^{31}\text{P}) = 3$  Hz,  $^2J(^1\text{H-P-}^{117/119}\text{Sn}) = 24, 26$  Hz. —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -289.8$  (s);  $J(^{31}\text{P-}^{117/119}\text{Sn}) = 621.8, 652.6$  Hz. —  $^{119}\text{Sn-NMR}$ :  $\delta = 74.9$  (t). — MS:  $m/z$  (%) = 300 (0.07)  $[\text{M}^+]$ , 267 (5.6)  $[\text{M} - \text{PH}_2]$ , 243 (19.0)  $[\text{M} - \text{tBu}]$ , 209 (9.1)  $[\text{tBuSnPH}_2]$ , 153 (32.9)  $[\text{SnPH}_2]$ .

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{P}_2\text{Sn}$  (298.9)

Ber. C 32.14 H 7.41

Gef. C 31.97 H 7.30 Molmasse 294 (kryoskop. in Benzol)

*2,2,4,4-Tetra-tert-butyl-1,3,2,4-diphosphadistannetan* (**6**): 1.20 g (4.0 mmol) **5** in 2 ml Toluol werden unter Rühren 2 h auf 90°C erhitzt, wobei unter Gelbfärbung der Reaktionslösung ein Gemisch aus **6** und höher kondensierten Zinn-Phosphor-Verbindungen entsteht. Die klare Lösung wird abdekantiert und auf 4°C gekühlt, worauf **6** in Form farbloser Kristalle ausfällt; Ausb. 0.30 g (28%). Zers.-P. 203°C (Lit.<sup>6</sup> 205°C). Die NMR-Daten stimmen mit denen einer nach Lit.<sup>6</sup> hergestellten Substanzprobe überein.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 126754-98-1 / 2: 126788-57-6 / 3: 126754-99-2 / 4: 124960-07-2 / 5: 126755-00-8 / 6: 126755-01-9 /  $\text{tBu}_2\text{SnCl}_2$ : 19429-30-2 /  $\text{tBu}_3\text{SnCl}$ : 25245-64-1 /  $\text{MeP}(\text{SiMe}_3)_2$ : 18339-98-5 /  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ : 59624-91-8 /  $\text{NaPH}_2$ : 24167-76-8

<sup>1</sup> G. Fritz, *Comments Inorg. Chem.* **1** (1982) 329.

<sup>2</sup> G. Fritz, H. O. Berkenhoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **289** (1957) 250; *ibid.* **300** (1959) 205.

<sup>3</sup> H. Schumann, M. Schmidt, *Angew. Chem.* **77** (1965) 1049; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 1007.

<sup>4</sup> H. Schumann, H. J. Kroth, *Z. Naturforsch., Teil B.* **32** (1977) 513.

<sup>5</sup> H. Schumann, R. Fischer, *J. Chem. Res. (M)* **1977** 3111.

<sup>6</sup> D. Hänssgen, H. Aldenhoven, M. Nieger, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1837, nachstehend.

<sup>7</sup> H. Schumann, J. Held, W. W. Du Mont, G. Rodewald, B. Wöbke, in *Organotin Compounds: New Chemistry and Applications*, (J. J. Zuckerman, Ed.), Am. Chem. Soc., Washington, D.C. 1976.

<sup>8</sup> G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422** (1976) 104.

<sup>9</sup> D. Hänssgen, H. Aldenhoven, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **367** (1989) 47.

<sup>10</sup> D. Hänssgen, H. Aldenhoven, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **375** (1989) C9.

<sup>11</sup> H. Aldenhoven, *Dissertation*; Universität Bonn, 1990.

<sup>12</sup> D. Hänssgen, J. Kuna, B. Ross, *J. Organomet. Chem.* **92** (1975) C49.

<sup>13</sup> H. Puff, D. Hänssgen, N. Beckermann, A. Roloff, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.* **373** (1989) 37.

<sup>14</sup> D. Hänssgen, J. Kuna, B. Ross, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1797.

<sup>15</sup> D. Hänssgen, P. Reuter, G. Döllein, *J. Organomet. Chem.* **317** (1986) 159.

<sup>16</sup> S. A. Kandil, A. L. Allred, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 2987.

<sup>17</sup> P. Royen, W. Zschaage, A. Wutschel, *Angew. Chem.* **67** (1955) 75.

<sup>18</sup> G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443** (1978) 42.

[103/90]