

Notizen / Notes

Ein neues PH-funktionelles Diphosphadistannetan: $(t\text{Bu}_2\text{SnPH})_2$

Dieter Hänssgen*, Heinz Aldenhoven und Martin Nieger

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

Eingegangen am 17. Januar 1990

Key Words: Tin / Tin-phosphorus heterocycles / NMR, ^1H , ^{31}P , ^{119}Sn **A Novel PH-Functional Diphosphadistannetane: $(t\text{Bu}_2\text{SnPH})_2$**

The reaction of $t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ with NaPH_2 in liquid ammonia yields the four-membered ring compound $(t\text{Bu}_2\text{SnPH})_2$ (**1**). The corresponding silyl compound, $(t\text{Bu}_2\text{SnPSiMe}_3)_2$ (**2**), is obtained by metallation of **1** with $t\text{BuLi}$ and metathesis with

Me_3SiCl . Both compounds are characterized by NMR analysis (^1H , ^{31}P , ^{119}Sn) and **1** by an X-ray structure analysis; it reveals a planar heterocycle.

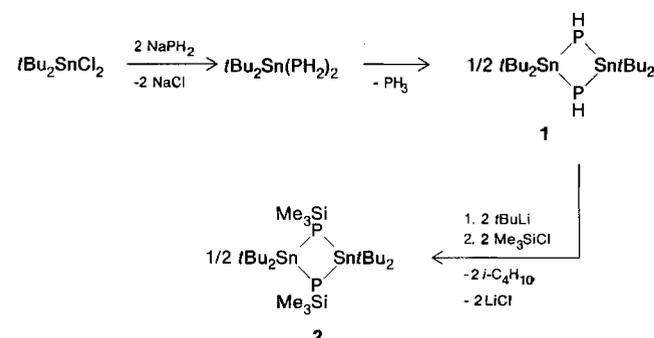
Reaktivität und Struktur *tert*-Butyl-substituierter Stanna-Heterocyclen $(t\text{Bu}_2\text{SnE})_n$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}$ oder PR ; $n = 2$ oder 3) unterscheiden sich in charakteristischer Weise von entsprechenden Ringen mit anderen Organyl-Resten. Repräsentative Beispiele für diese Sonderstellung im Bereich der cyclischen Zinn–Stickstoff- und Zinn–Phosphor-Verbindungen sind die planaren Vierringe $(t\text{Bu}_2\text{SnN}t\text{Bu})_2$ und $(t\text{Bu}_2\text{SnPtBu})_2$, deren Synthese und Struktur wir in vorangegangenen Arbeiten beschrieben haben^{1,2)}. In Fortführung unserer Untersuchungen über sterisch gehinderte Organyl-zinn–Element-Verbindungen berichten wir nun über Darstellung, Struktur und Derivatisierung eines PH-funktionellen Diphosphadistannetans.

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ mit NaPH_2 in flüssigem Ammoniak führt zum isolierbaren Zwischenprodukt $t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PH}_2)_2$ ³⁾, das unter PH_3 -Abspaltung zum viergliedrigen Stanna-Heterocyclus **1** kondensiert. Deprotonierung von in Ether gelöstem **1** mit $t\text{BuLi}$ und doppelte Umsetzung des entstehenden Lithium-Salzes mit Me_3SiCl ergeben das zu **1** homologe Silyl-Derivat **2**.

Raumtemp.) werden die für einen Vierring mit je zwei äquivalenten Phosphor- und Zinn-Atomen zu fordernden Signale registriert. In den entsprechenden Spektren von **1** treten diese Signale jeweils doppelt auf (s. Exp. Teil).

Unerwartete Signalmuster – meist als Folge dynamischer Effekte – werden in der NMR-Spektroskopie elementorganischer Zinn-Verbindungen häufiger registriert, und nicht immer ist ihre Herkunft zufriedenstellend interpretierbar^{4,5)}. Eine naheliegende Erklärung der hier beobachteten Signalverdopplung dürfte sein, daß **1** in Lösung zwei Diastereomere bildet, die sich durch unterschiedliche Ringkonformationen oder unterschiedliche Konfigurationen mit *cis*- bzw. *trans*-ständigen P–H-Atomen auszeichnen. Der Nachweis der reversiblen Umwandelbarkeit der (postulierten) isomeren Formen gelang durch eine ^{31}P -NMR-Hochtemperaturmessung ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, $T_{\text{max}} = 373 \text{ K}$). Aus der Koaleszenztemperatur und der Differenz der den beiden Isomeren zugeordneten Resonanzfrequenzen der ^{31}P -NMR-Signale ($T_{\text{Koal.}} = 323 \text{ K}$, $\Delta\nu = 127 \text{ Hz}$) wurde die freie Aktivierungsenthalpie der Isomerisierung zu $\Delta G_{323}^\ddagger = 64 \text{ kJ/mol}$ berechnet⁶⁾.



1 und **2** bilden farblose, oxidationsempfindliche Kristalle, die nach Umkristallisieren der Reaktionsrückstände aus Hexan bzw. Ether analysenrein anfallen.

Zusammensetzung und Konstitution der Ringverbindungen sind durch Elementaranalyse, Molmassenbestimmung (Kryoskop. in Benzol) und durch die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie (^1H , ^{31}P , ^{119}Sn) belegt. Im ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **2** ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$,

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1

Zur Röntgenstrukturanalyse wurden Einkristalle von **1** aus Hexan/Pentan gezüchtet. Das Molekül besitzt C_i -Symmetrie mit einem Inversionszentrum in der Mitte des planaren Sn–P-Vierlings. Die vier tertiären C-Atome der Sn–*t*Bu-Gruppen liegen in einer Ebene, die mit der Ringebene einen Winkel von 89.4° bildet (Abb. 1). Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt.

Bezüglich Ringplanarität und Sn–P-Bindungslängen gleicht die Molekülstruktur der PH-Verbindung **1** weitgehend dem homologen *Pt*Bu-Derivat $(t\text{Bu}_2\text{SnPtBu})_2$ ²⁾. Unterschiede in den Strukturen der Verbindungen finden sich bei den Ringwinkeln. Durch den im Vergleich zur *tert*-Butylgruppe geringeren Raumbedarf des Wasserstoff-Atoms sind die P–Sn–P-Winkel von **1** um ca. 6° aufgeweitet, die Sn–P–Sn-Winkel entsprechend verkleinert. In ihren Molekülstrukturen entsprechen die cyclischen Zinnpnictide $(t\text{Bu}_2\text{SnNH})_2$ und $(t\text{Bu}_2\text{SnPH})_2$ den analogen Zinnchalkogeniden^{7,8)}. Die Elemente der ersten Langperiode bilden sechsgliedrige Heterocyclen $(t\text{Bu}_2\text{SnE})_2$ ($\text{E} = \text{NH}, \text{O}$), die höheren Gruppenhomologen hingegen viergliedrige Heterocyclen $(t\text{Bu}_2\text{SnE})_2$ ($\text{E} = \text{PH}, \text{S}, \text{Se}$).

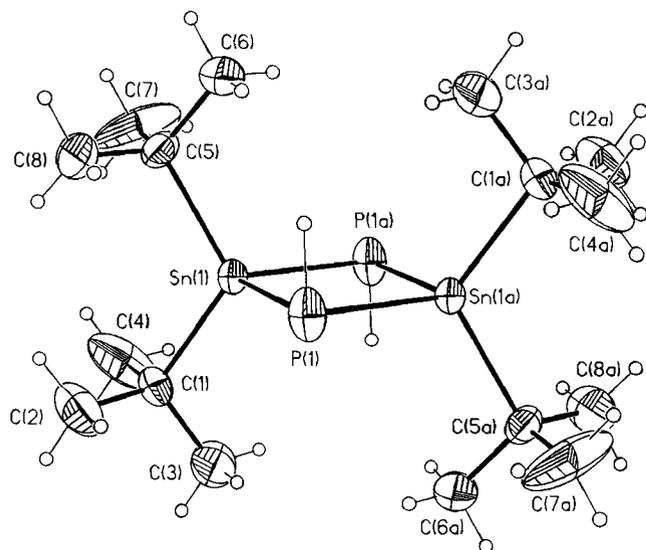


Abb. 1. Molekülbild von **1** mit Atombezeichnung; Thermal-Ellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\times 10^{-1}$) [pm^2]^{a)}

	x	y	z	U(e q)
Sn(1)	4925(1)	289(1)	1390(1)	41(1)
P(1)	3929(2)	-1351(1)	29(1)	62(1)
C(1)	2916(5)	1151(3)	1724(4)	55(1)
C(2)	2053(9)	392(5)	2334(9)	108(4)
C(3)	1756(8)	1483(7)	502(6)	116(3)
C(4)	3535(9)	2122(5)	2507(9)	151(5)
C(5)	6828(6)	-219(3)	3063(4)	62(2)
C(6)	8073(7)	-888(6)	2683(5)	91(2)
C(7)	7580(10)	766(7)	3758(7)	187(5)
C(8)	6122(9)	-935(8)	3797(7)	135(4)

^{a)} Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von **1** mit Standardabweichungen

Sn(1)–P(1)	254.1(1)	Sn(1)–C(1)	219.7(5)
Sn(1)–C(5)	220.4(4)	Sn(1)–P(1a)	254.6(1)
P(1)–Sn(1a)	254.6(1)	C(1)–C(2)	151.3(10)
C(1)–C(3)	151.0(7)	C(1)–C(4)	149.5(8)
C(5)–C(6)	154.2(9)	C(5)–C(7)	148.9(9)
C(5)–C(8)	149.0(11)		
P(1)–Sn(1)–C(1)	111.0(1)	P(1)–Sn(1)–C(5)	109.4(1)
C(1)–Sn(1)–C(5)	114.1(2)	P(1)–Sn(1)–P(1a)	98.0(1)
C(1)–Sn(1)–P(1a)	111.6(1)	C(5)–Sn(1)–P(1a)	111.5(1)
Sn(1)–P(1)–Sn(1a)	82.0(1)	Sn(1)–C(1)–C(2)	109.4(4)
Sn(1)–C(1)–C(3)	107.8(4)	C(2)–C(1)–C(3)	108.4(5)
Sn(1)–C(1)–C(4)	109.7(4)	C(2)–C(1)–C(4)	110.7(6)
C(3)–C(1)–C(4)	110.8(5)	Sn(1)–C(5)–C(6)	108.0(3)
Sn(1)–C(5)–C(7)	108.8(4)	C(6)–C(5)–C(7)	111.0(5)
Sn(1)–C(5)–C(8)	109.4(4)	C(6)–C(5)–C(8)	107.9(5)
C(7)–C(5)–C(8)	111.7(6)		

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

Experimenteller Teil

Spektrometer und allgemeine Angaben s. Lit.²⁾

1,1,3,3-Tetra-tert-butyl-2,4,1,3-diphosphadistannetan (1): 3.04 g (10.0 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$, gelöst in 20 ml Hexan, werden bei -40°C zu einer Lösung von 1.12 g (20.0 mmol) NaPH_2 in 40 ml NH_3 getropft. Nach 8stdg. Rühren bei -40°C wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit 50 ml Hexan 5 min zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren vom NaCl fällt **1** beim Abkühlen kristallin aus; Ausb. 1.28 g (48%), Zers.-P. 205°C . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.37$ (s, 36H, $\text{Sn}t\text{Bu}$); $^3\text{J}(\text{H}_3\text{C}-\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 88, 92$ Hz. – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta_1 = -261.04$ (s), $\delta_2 = -264.96$ (s); $J_1(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 560.3, 585.6$ Hz, $J_2(^{31}\text{P}-^{119}\text{Sn}) = 547.0, 571.0$ Hz. – $^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6): $\delta_1 = 46.61$ (t), $\delta_2 = 44.52$ (t).

$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{Sn}_2\text{P}_2$ (529.8) Ber. C 36.27 H 7.23

Gef. C 36.37 H 7.28

Molmasse 532 (kryoskop. in Benzol)

Röntgenstrukturanalyse von 1⁹⁾: Ein Kristall der Größe $0.5 \times 0.7 \times 0.8$ mm wurde mit einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer vermessen ($\text{Mo-K}\alpha$, $\lambda = 71.069$ pm, ω -Scans) und eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von ψ -Scans durchgeführt ($\text{Transmission}_{\text{max./min.}} = 0.827/0.709$, $R_{\text{int}} = 0.046$). Von 2088 symmetricunabhängigen Reflexen wurden 1924 Reflexe mit $|F| > 4\sigma(F)$ für die Strukturbestimmung (Patterson-Methode) und -verfeinerung verwendet. Die Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop, die Wasserstoff-Atome – durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert – mit einem „riding model“ verfeinert ($d_{\text{CH}} = 96$, $d_{\text{PH}} = 140$ pm)¹⁰⁾. **1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten $a = 877.9(1)$, $b = 1233.8(2)$, $c = 1156.2(2)$ pm, $\beta = 108.65(1)^\circ$ und zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle; $V = 1.187$ nm³; $\mu = 2.24$ mm⁻¹; $\rho_{\text{ber.}} = 1.48$ Mg m⁻³; $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$; 91 verfeinerte Parameter; $R = 0.027$; $R_w = 0.033$ [$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0010 \cdot F^2$].

1,1,3,3-Tetra-tert-butyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-2,4,1,3-diphosphadistannetan (2): 2.95 g (5.50 mmol) **1** werden in 10 ml Ether bei -78°C mit 11.0 mmol $t\text{BuLi}$ (7.15 ml 15proz. Lösung in Pentan) versetzt, worauf 8 h bei Raumtemp. gerührt wird. Zur Reaktionslösung tropft man bei -78°C 1.19 g (11.0 mmol) Me_3SiCl in 7 ml Ether, rührt 2 h bei Raumtemp. und fällt **2** nach Abtrennen vom LiCl durch Abkühlen kristallin aus; Ausb. 2.90 g (78%), Zers.-P. 203°C . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.59$ (s, 36H, $\text{Sn}t\text{Bu}$), 0.54 (dd, 18H, SiMe); $^3\text{J}(\text{H}_3\text{C}-\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 74, 78$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-^{31}\text{P}) = 4$ Hz, $^5\text{J}(\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{P}-\text{Sn}-^{31}\text{P}) = 1.5$ Hz. – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -239.6$; $J(^{31}\text{P}-^{117/119}\text{Sn}) = 787.7, 824.5$ Hz. – $^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 98.94$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{P}_2\text{Si}_2\text{Sn}_2$ (674.2) Ber. C 39.20 H 8.07

Gef. C 39.14 H 7.95

Molmasse 649 (kryoskop. in Benzol)

CAS-Registry-Nummern

1: 125829-43-8 / **2:** 125829-44-9 / $t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$: 19429-30-2 / NaPH_2 : 24167-76-8

¹⁾ H. Puff, D. Hänssgen, N. Beckermann, A. Roloff, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.* **373** (1989) 37.

²⁾ D. Hänssgen, H. Aldenhoven, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **367** (1989) 47.

³⁾ D. Hänssgen, H. Aldenhoven, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1833, voranstehend.

⁴⁾ W. P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin*, S. 220 ff., Wiley, London 1970.

⁵⁾ G. Bähr, S. Pawlenko in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XIII/6, S. 490 ff., Thieme, Stuttgart 1978.

- ⁶⁾ J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein, *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York 1959.
- ⁷⁾ H. Puff, W. Schuh, R. Sievers, W. Wald, R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.* **260** (1984) 271.
- ⁸⁾ H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt, R. Zimmer, *Angew. Chem.* **89** (1977) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 547.
- ⁹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Abgabe der Hinterlegungsnummer CSD-54397, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁰⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXTL, An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Univ. Göttingen 1978; G. M. Sheldrick, *SHELXTL User Manual*, Nicolet XRD Corp., Fremont/California 1981.

[20/90]