

FUNKTIONELL SUBSTITUIERTE ZINNORGANISCHE VERBINDUNGEN

II*. (ω -PHOSPHINOALKYL)-DIORGANOSTANNANE

H. WEICHMANN und A. TZSCHACH*

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle, Saale (D.D.R.)

(Eingegangen den 18. April 1975)

Summary

The preparation of ω -phosphinoalkyldiorganostannanes $R_2Sn(H)(CH_2)_n-P(H)R'$ ($R = Et, Bu$; $R' = H, Ph$; $n = 2, 3$) is reported. The oxidation of these compounds with sulfur or H_2O_2 leads to the 1,2,3-stannathia- and 1,2,3-stanna-oxaphospholane- and -phosphorinane ring systems, respectively. The metalation of the title compounds takes place primarily at the Sn–H-bond. Azobenzene cyclizes 3-phenylphosphinopropyldiorganostannanes to 1,2-stannaphospholanes. The new compounds were identified by analytical and spectroscopic (NMR, IR) methods.

Zusammenfassung

Es wird über die Synthese von ω -Phosphinoalkyl-diorganostannanen $R_2Sn(H)(CH_2)_n-P(H)R'$ ($R = Et, Bu$; $R' = H, Ph$; $n = 2, 3$) berichtet. Die Oxidation dieser Verbindungen mit Schwefel oder H_2O_2 führt zu 1,2,3-Stannathia- und 1,2,3-Stanna-oxaphospholan- bzw. -phosphorinanringsystemen. Die Metallierung der Titelverbindungen erfolgt primär an der Sn–H-Bindung. Azobenzol cyclisiert 3-Phenylphosphinopropyl-diorganostannane zu 1,2-Stannaphospholanen. Die neuen Verbindungen wurden durch analytische und spektroskopische (NMR, IR) Untersuchungen identifiziert.

Einleitung

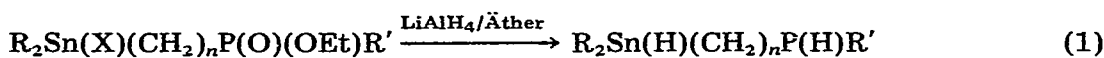
Kürzlich berichteten wir über die Darstellung funktionell substituierter Trialkylzinnhalogenide des Typs $Et_2Sn(X)(CH_2)_nP(O)(OEt)R$ ($R = OEt, Ph$;

* I. Mitteilung s. Ref. 1.

$n = 2, 3$) [1]. Da bekannt ist, dass sich sowohl Zinn—Halogen-Bindungen [2] als auch Phosphon- und Phosphinsäureestergruppierungen [3] in die entsprechenden Element—Wasserstoff-Bindungen überführen lassen, sollten auf dieser Basis Verbindungen, die sowohl Zinn— als auch Phosphor—Wasserstoff-Funktionen enthalten, zugänglich sein. Die gleichzeitige Anwesenheit beider Gruppierungen in einem Molekül, die sich zudem auf Grund der Molekülstruktur kaum beeinflussen dürften, bietet gute Voraussetzungen zu ihrem vergleichenden Studium sowie zur Synthese Zinn und Phosphor enthaltender Heterocyclen. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Darstellung und dem Reaktionsverhalten von (ω -Phosphinoalkyl)-diorganostannanen $R_2Sn(H)(CH_2)_nP(H)R'$, insbesondere mit ihrer Metallierung und Cyclisierung.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Darstellung der als Ausgangsprodukte erforderlichen Organozinnhalogenide $R_2Sn(X)(CH_2)_nP(O)(OEt)R'$ ($R' = OEt, Ph; n = 2, 3$) [1] erwies sich die Addition von Dialkylchlorstannanen an Alkenylphosphon- und -phosphinsäureester präparativ als besonders geeignet. Für Vertreter mit kleinen Alkylresten am Zinn ist dagegen die Umsetzung von Brom mit den Additionsprodukten aus Trialkylstannanen und Alkenylphosphon- bzw. -phosphinsäureestern, wobei ein unsubstituierter Alkylrest durch Brom ersetzt wird, vorteilhafter. In beiden Fällen ist eine Isolierung der Organozinnhalogenide nicht erforderlich. Ihre Reaktion mit Lithiumalanat in ätherischer Lösung gemäss Gl. 1 liefert in glatter Reaktion die (ω -Phosphinoalkyl)-diorganostannane I-VII (Einzeldata s. Tab. 1).



(I-VII)

($X = Cl, Br; R' = OEt, Ph$)

($R' = H, Ph$)

Die (ω -Phosphinoalkyl)-diorganostannane (I-VII) sind farblose, sehr luftempfindliche und in organischen Lösungsmitteln gut lösliche Flüssigkeiten. Ihre thermische Stabilität hängt vom Reinheitsgrad ab. Im sauberen Zustand sind sie unter Argon und in der Kälte monatelang haltbar. Sie unterscheiden sich diesbezüglich erheblich von ihren Stickstoff enthaltenden Analoga [2,4].

Die in Tab. 2 für einige Vertreter zusammengestellten Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen dienen als wichtigste Kriterien zur Identifizierung von I-VII. Die IR-Spektren sind durch sehr intensive Sn—H- und P—H-Valenzschwingungsbanden bei 1810 bzw. 2290 cm^{-1} gekennzeichnet. Charakteristische Signale der 1H -NMR-Spektren sind die der Zinnprotonen mit chemischen Verschiebungen von τ 5.1-5.2 ppm sowie die im Bereich von τ 6-7 ppm zentrierten Doppeltripletts der den CH_2 -Gruppen benachbarten P—H-Funktionen. Ebenso eindeutig sind die ^{31}P -NMR-Daten, die entsprechend der zu charakterisierenden Gruppe Dubletts oder Tripletts aufweisen. Sämtliche Kopplungskonstanten entsprechen den Erwartungen.

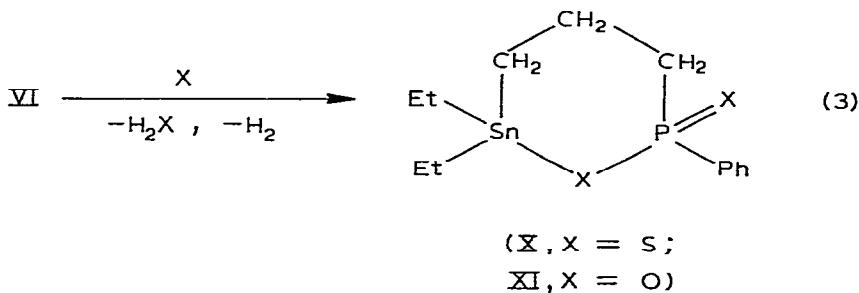
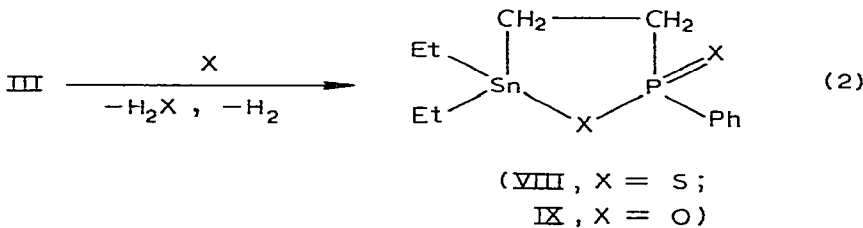
Entsprechend ihrer ausgeprägten Oxidationsempfindlichkeit reagieren I-VII, studiert am Beispiel III und VI, exotherm mit elementarem Schwefel in Benzol

TABELLE 1

EINZELDATEN DER (ω -PHOSPHINOALKYL)-DIORGANOSTANNANE (I-VII)

Verb. Nr.	R	R'	n	Sdp. (° C/Torr)	Ausb. (% d.Th.)	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten (%)	
							C gef. (ber.)	H gef. (ber.)
I	Et	H	2	78-79/2.8	59	C ₆ H ₁₇ PSn (238.9)	30.17 (30.03)	7.17 (7.09)
II	n-Bu	H	2	86-87/0.6	57	C ₁₀ H ₂₅ PSn (295.0)	40.72 (41.02)	8.54 (8.69)
III	Et	Ph	2	108-09/0.05	65	C ₁₂ H ₂₁ PSn (315.0)	45.76 (45.48)	6.72 (6.91)
IV	n-Bu	Ph	2	146-147/0.3	61	C ₁₆ H ₂₉ PSn (371.1)	51.79 (51.65)	7.88 (7.79)
V	Et	H	3	95-96/0.9	55	C ₇ H ₁₉ PSn (252.9)	33.25 (33.37)	7.57 (7.71)
VI	Et	Ph	3	105-107/0.2	68	C ₁₃ H ₂₃ PSn (329.0)	47.46 (47.22)	7.05 (7.21)
VII	n-Bu	Ph	3	111-13/0.02	60	C ₁₇ H ₃₁ PSn (385.1)	53.02 (52.81)	8.11 (8.07)

nach Gl. 2 bzw. Wasserstoffperoxid in alkoholischer Lösung gemäss Gl. 3.



Als Reaktionsprodukte erhält man 1,2,3-Stannathia- (VIII) und 1,2,3-Stannaoxaphosphan- (IX) sowie die entsprechenden -phosphoranringsysteme (X, XI), die von uns bereits auf anderem Wege dargestellt und charakterisiert wurden [1]. Der Angriff des Oxidationsmittels erfolgt sowohl am Phosphor als auch am Zinn, wie die gleichzeitige Bildung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff in wechselnden Mengenverhältnissen bei der Präparierung von VIII und X lehrt.

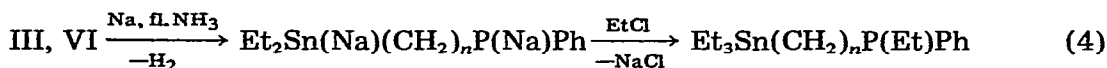
TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER (ω -PHOSPHINOALKYL)DIORGANO-STANNANE

Verb. Nr.	IR ^a		¹ H-NMR ^b				³¹ P-NMR ^c	
	Sn—H (cm ⁻¹)	P—H (cm ⁻¹)	τ (Sn—H) (ppm)	τ (P—H) (ppm)	<i>J</i> (PH) (Hz)	<i>J</i> (HPCH) (Hz)	δ (P—H) (ppm)	<i>J</i> (PH) (Hz)
II	1816	2294	5.15 m	7.29 2t	194	7	115 t	187
III	1813	2289	5.23 m	6.05 2t	196	7	37.5 d	204
V	1812	2292	5.20 m	7.48 2t	197	7	138 t	188
VI	1810	2290	5.13 m	5.94 2t	197	7	51.6 d	205

^a Als Film zwischen NaCl-Scheiben. ^b In Substanz gegen TMS (int.). ^c In Substanz gegen 85% H₃PO₄ (ext.).

I-VII tragen am Zinn- wie am Phosphoratom Protonen ausreichender Acidität, um sie durch Alkalimetall ersetzen zu können. Am Beispiel III und VI wird im folgenden ihr Verhalten gegenüber Metallierungsreagentien mitgeteilt, um Anhaltspunkte über die Aciditätsunterschiede zwischen P—H- und Sn—H-Funktion zu erhalten. Mit zwei Äquivalenten Natrium in fl. Ammoniak oder Lithiumbutyl in Äther erfolgt die Metallierung sowohl am Phosphor als auch am Zinn, wie die anschliessende Umsetzung mit Alkylhalogenid zu XII und XIII nach Gl. 4 lehrt.

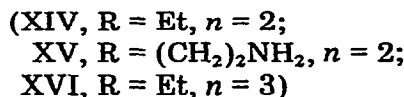
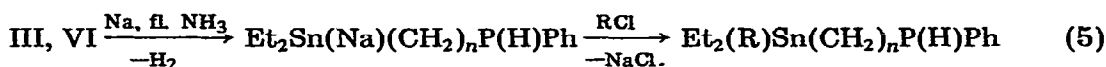


(XII, $n = 2$;

XIII, $n = 3$)

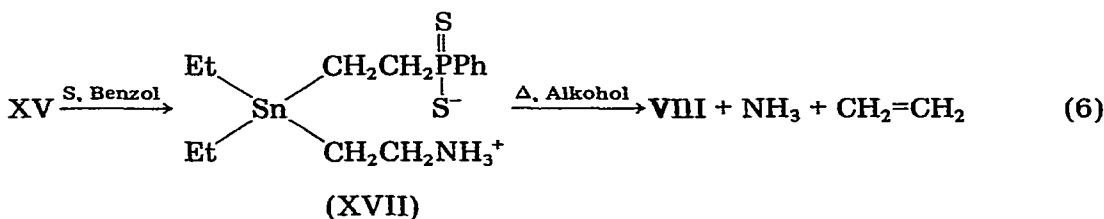
Ob primär die Phosphor- oder Zinn-Wasserstoff-Funktion metalliert wird, folgt nicht mit Sicherheit aus theoretischen Überlegungen, da über Aciditäten von Organozinnhydriden keine Angaben vorliegen. Auf Grund von pK_a -Wertmessungen an prim. und sek. Phosphinen [5] kann man für die P—H-Gruppe in III und VI einen pK_a -Wert von ungefähr 26 veranschlagen. Analogiebetrachtungen an Hand von Aciditätsangaben für Organogermaniumhydride [6] lassen für die Sn—H-Funktion in den untersuchten Verbindungen eine geringere Acidität erwarten, so dass bevorzugt der Phosphor in III und VI metalliert werden sollte. Versetzt man III oder VI in fl. Ammoniak mit einem Äquivalent Natrium, resultiert eine hellgelbe Lösung, die bereits optisch das Vorliegen eines Stannids anzeigt, denn erst nach Zugabe weiteren Alkalimetalls tritt die typische orange Farbe aromatisch substituierter Alkaliphosphide auf. Die anschliessende Umsetzung mit halogenfunktionellen Agentien gemäss Gl. 5 erhärtet diese Annahme. Es resultieren ausschliesslich am Zinn substituierte Reaktionsprodukte mit intakter P—H-Funktion, was aus ihren IR- und ³¹P-NMR-Spektren zweifelsfrei hervorgeht (XIV und XVI wurden von uns bereits auf anderem Wege dargestellt

[1]. Eine Variation des Alkalimetalls führt zum gleichen Ergebnis.

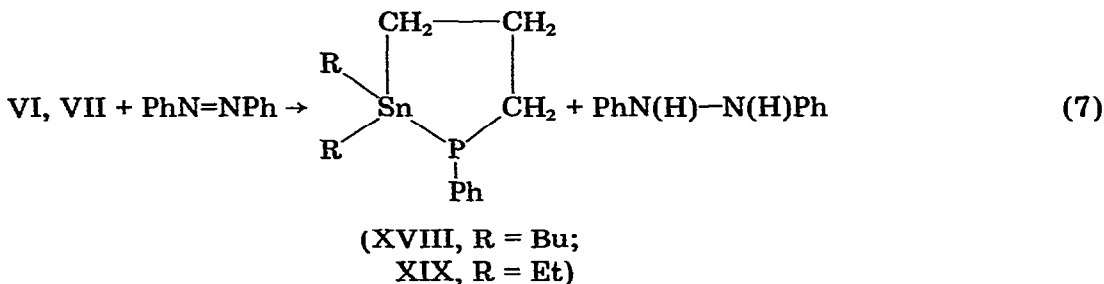


Bei der Interpretation des Befundes einer erhöhten Acidität der Sn—H-Funktion in III bzw. VI gegenüber der P—H-Gruppierung in fl. Ammoniak muss man sicher in erster Linie Solvatationseffekte berücksichtigen. Dies genauer zu erfassen, sowie den Einfluss verschiedener Lösungsmittel zu beurteilen, wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Interessant ist das Verhalten von XV gegenüber Schwefel. In Benzol erhält man bei Reaktionstemperaturen um 50°C das (2-Aminoäthyl)-(2-phenyldithiophosphonyläthyl)-diäthylstannan (XVII), dessen Löslichkeitseigenschaften auf eine Betainstruktur hinweisen. Erwärmen von XVII in alkoholischer Lösung auf ca. 75°C führt unter spontaner NH₃- und Äthylenentwicklung zu VIII (Gl. 6)*.



In Anlehnung an die Synthese von 1,2-Oxa- [7] bzw. 1,2-Azaphospholanen [8,9] sollte es möglich sein, VI und VII zu 1,2-Stannaphospholanen dehydrierend zu cyclisieren. Allerdings sind die dort verwandten Oxidantien Diphenyldisulfid bzw. Brom in Anwesenheit von Triäthylamin im Falle von VI und VII wenig geeignet. Als vorzügliches Dehydrierungsreagens erweist sich dagegen Azobenzol. Erhitzt man VI bzw. VII mehrere Stdn. mit der äquivalenten Menge Azobenzol in Hexan zum schwachen Sieden, erhält man unter Entfärbung der Lösung sowie Bildung der entsprechenden Menge Hydrazobenzol das betreffende 1,2-Stannaphospholan (Gl. 7).



* Über eingehende Studien dieses Typs von Fragmentierungsreaktionen an Organozinnverbindungen berichten wir an anderer Stelle.

Die Reaktion wird durch Azo-bis-(isobuttersäurenitril) katalysiert. XVIII und XIX sind farblose Flüssigkeiten, die nur durch mehrfache Fraktionierung von anhaftendem Azobenzol befreit werden können. IR- und ^{31}P -NMR-Spektren sowie osmometrisch ermittelte Molekulargewichte liefern die wichtigsten Daten zu ihrer Identifizierung. In den IR-Spektren sind erwartungsgemäss weder Sn—H- noch P—H-Absorptionen zu beobachten. Die überzeugendsten Hinweise für eine Zinn—Phosphorverknüpfung entnimmt man jedoch den ^{31}P -NMR-Spektren. Sie zeigen ein intensives Singulett, das von zwei unaufgelösten Satellitenbanden flankiert ist, entsprechend der Kopplung von spinaktiven ^{117}Sn - bzw. ^{119}Sn -Kernen mit Phosphoratomen. Die hohen chemischen Verschiebungen von δ 96.1 ppm für XVIII und δ 97.3 ppm für XIX sind typisch für mit Zinn verknüpfte Phosphoratome [10,11]. Auch die Kopplungskonstanten $J(^{117/119}\text{Sn}-\text{P})$ von 637 Hz für XVIII und 638 Hz für XIX zeigen gute Übereinstimmung mit Literaturdaten [12]. Der Reaktionsverlauf gemäss Gl. 7 setzt eine bevorzugte Addition der Sn—H-Funktion an das Doppelbindungssystem des Azobenzols voraus. Entsprechend ihrer ausgeprägten Reaktivität gegenüber H-aciden Reagentien [13] wird die dabei primär gebildete Sn—N-Bindung durch die P—H-Funktion unter Schliessung des Ringes gespalten*.

Im Falle von III und IV führt die analoge Reaktion zu Polymerprodukten mit P—Sn-Einheiten.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Schutzgas in gereinigten Lösungsmitteln ausgeführt. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Zeiss UR 20-Spektrometer. ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren (40.5 MHz) wurden auf einem Varian HA-100-Gerät erhalten.

(ω -Phosphinoalkyl)-diorganostannane (I-VII)

Eine ätherische Lösung der Organozinnhalogenide $\text{R}_2\text{Sn}(\text{X})(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})(\text{OEt})\text{R}'$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}$; $\text{R}' = \text{OEt}, \text{Ph}$; $n = 2, 3$) [1] wird unter Rühren bei -60°C zur Suspension der entsprechenden Menge Lithiumalanat in Äther zugetropft (das Molverhältnis Zinnhalogenid/ LiAlH_4 beträgt im Falle der Phosphonsäureester 1/1.4 und der Phosphinsäureester 1/1.1). Nachdem mehrere Std. bei Raumtemperatur gerührt wurde, erhitzt man noch kurze Zeit zum Sieden und zersetzt anschliessend mit Wasser. Filtration, Entfernen des Lösungsmittels und fraktionierte Destillation liefern I-VII (Einzeldaten s. Tab. 1).

1-Diäthyl-1,2,3-stannathiaphospholan- (VIII) und -phosphorinan-P-sulfid (X)

VIII: Zu 7 g (0.022 Mol) III in 50 ml Benzol werden bei Raumtemperatur portionsweise 2.1 g (0.066 Grammatom) Schwefel gegeben. In schwach exothermer Reaktion löst sich der Schwefel unter Gasentwicklung ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$). Nach kurzem Erhitzen zum Sieden scheidet sich beim Abkühlen VIII in farblosen,

* Nach Abschluss unserer Arbeiten erhielten wir Kenntnis von der gleichzeitig erfolgten Synthese des 1,1-Dimethyl-2-phenyl-stannaphospholans-(1,2), allerdings auf anderem Wege aus 3-Chlorpropyldimethylzinnchlorid und Di-lithiumphenylphosphid [14].

kompakten Kristallen aus. Umkristallisation erfolgt aus Benzol; Ausb. 6.5 g (78% d. Th.); Schmp. 134-135°C (Lit. [1]: 134-135°C).

X: Analog VIII erhält man aus 9 g (0.027 Mol) VI und 2.6 g (0.081 Gramm-atom) Schwefel 7.8 g (73% d. Th.). Umkristallisation aus Äther/Hexan; Schmp. 63-64°C (Lit. [1]: Schmp. 63-64°C).

1-Diäthyl-1,2,3-stannaoxaphospholan- (IX) und -phosphorinan-P-oxid (XI)

IX: 7.9 g (0.025 Mol) III, gelöst in 50 ml Alkohol, werden tropfenweise mit 8.5 ml (0.075 Mol) H₂O₂ (30%), verdünnt mit Alkohol, versetzt. Im Verlauf der exothermen Reaktion entwickelt sich Wasserstoff. Kurzzeitiges Erwärmen zum Sieden vervollständigt die Reaktion. Es resultiert ein farbloses Öl, das nach längerem Stehen allmählich fest wird. Teilweise Umkristallisation aus Alkohol/Eisessig (10/1); Ausb. 7.7 g (89% d.Th.); Schmp. 128-129°C (Lit. [1]: 129-130°C).

XI: Aus 6,6 g (0.020 Mol) VI und 6.9 ml (0.061 Mol) H₂O₂ (30%) erhält man, wie zuvor beschrieben, 6.8 g (95% d.Th.) XI; Schmp. 159-160°C (Lit. [1]: 158-159°C).

2-(Äthylphenylphosphino)-äthyl-triäthylstannan (XII) und 3-(Äthylphenylphosphino)-propyl-triäthylstannan (XIII)

XII: 18.0 g (0.057 Mol) III, gelöst in etwas Äther, werden tropfenweise zu einer Lösung von 2.6 g (0.113 Gramm-atom) Natrium in 250 ml fl. Ammoniak gegeben. Nach Beendigung der Metallierung (Farbumschlag nach orange) fügt man langsam eine ätherische Lösung von 8.4 g (0.13 Mol) Äthylchlorid hinzu. Ammoniak und Äther werden entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert; Ausb. 16.7 g (79% d.Th.); Sdp. 131-133°C/0.2 Torr. (Gef.: C, 51.15; H, 7.53. C₁₆H₂₉PSn ber.: C, 51.79; H, 7.88%.) Methojodid: Schmp. 150-151°C. (Gef.: C, 39.61; H, 6.11; J, 24.40. C₁₇H₃₂JPSn ber.: C, 39.80; H, 6.29; J, 24.74%.)

XIII: Wie zuvor beschrieben, erhält man aus 12.2 g (0.037 Mol) VI, 1.7 g (0.074 Gramm-atom) Natrium und 6 g (0.093 Mol) Äthylchlorid 11.1 g (78% d.Th.) XIII als farblose Flüssigkeit; Sdp. 142-144°C/0.03 Torr. (Gef.: C, 53.24; H, 8.04. C₁₇H₃₁PSn ber.: C, 53.02; H, 8.12%.) Phosphoniumsalz aus XIII und Äthyljodid: Schmp. 87-88°C. (Gef.: C, 42.31; H, 6.53; J, 23.20. C₁₉H₃₆JPSn ber.: C, 42.19; H, 6.71; J, 23.45%.)

(2-Phenylphosphinoäthyl)-triäthylstannan (XIV) und (3-Phenylphosphinopropyl)-triäthylstannan (XVI)

XIV: Zu 14.5 (0.046 Mol) III in 200 ml fl. Ammoniak gibt man portionsweise 1.05 g (0.046 Gramm-atom) Natrium. Zunächst wird die Farbe der Lösung orange, schlägt aber rasch nach Hellgelb um. Ein minimaler Überschuss an Natrium verursacht eine bleibende orange Farbe (beginnende Metallierung der P—H-Funktion). Anschliessend tropft man langsam eine Lösung von 3.5 g (0.054 Mol) Äthylchlorid in Äther zu. Entfernen von Ammoniak und Äther sowie fraktionierte Destillation des Rückstandes ergeben 12.5 g (79% d.Th.) XIV als farblose Flüssigkeit; Sdp. 125-127°C/0.3 Torr (Lit. [1]): 120-122°C/0.1 Torr).

XVI: Analog XIV resultieren aus 7.8 g (0.024 Mol) VI, 0.55 g (0.024 Gramm-atom) Natrium und 2.2 g (0.034 Mol) Äthylchlorid 6.0 g (71% d.Th.) XVI; Sdp. 123-124°C/0.01 Torr (Lit. [1]: 128-129°C/0.07 Torr).

(2-Phenylphosphinoäthyl)-(2-aminoäthyl)-diäthylstannan (XV)

Wie für XIV beschrieben, erhält man aus 19.2 g (0.061 Mol) III, 1.4 g (0.061 Grammatom) Natrium und 6.0 g (0.076 Mol) 2-Chloräthylamin (das 2-Chloräthylamin wird kurz vor der Umsetzung aus dem Hydrochlorid freigesetzt und nach Trocknung mit Natriumsulfat als Ätherextrakt eingesetzt) 15.9 g (73% d.Th.) XV; Sdp. 144-146°C/0.1 Torr. (Gef.: C, 46.81; H, 7.25; N, 3.72. C₁₄H₂₆NPSn ber.: C, 46.96; H, 7.32; N, 3.91%). IR: 3300, 3380 cm⁻¹ (ν NH₂), 2286 cm⁻¹ (ν P-H).

(2-Phenyldithiophosphonyläthyl)-(2-aminoäthyl)-diäthylstannan (XVII)

7.9 g (0.022 Mol) XV, gelöst in 50 ml Benzol, werden portionsweise mit 1.4 g (0.044 Grammatom) Schwefel versetzt. In schwach exothermer Reaktion löst sich der Schwefel, gleichzeitig fällt ein feinkristalliner, schwach gelber Niederschlag aus. Nach der Zugabe des Schwefels wird noch 2 Stdn. bei 50°C gerührt, abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Es resultieren 8.9 g (96% d.Th.) XVII als gelblich-weisses Pulver, das in nahezu allen Lösungsmitteln schwer- bzw. unlöslich ist; Schmp. 142-144°C. (Gef.: C, 39.74; H, 6.11; S, 15.38. C₁₄H₂₆NPS₂Sn ber.: C, 39.83; H, 6.21; S, 15.19%.)

Thermisches Verhalten von XVII

7.2 g (0.017 Mol) XVII werden in Alkohol suspendiert und vorsichtig erhitzt. Ab 70°C entweicht ein Gemisch aus Ammoniak und Äthylen. Gleichzeitig klärt sich die Suspension zu einer schwach gelben Lösung. Nach einstündigem Erhitzen zum Sieden lässt man abkühlen, wobei sich VIII in Form farbloser, kompakter Kristalle abscheidet; Ausb. 5 g (78% d.Th.); Schmp. 135-136°C.

1,2-Stannaphospholane XVIII und XIX

XVIII: Eine Lösung von 40.0 g (0.122 Mol) VI und 21.8 g (0.120 Mol) Azobenzol in 100 ml Hexan wird mit 1-2 Spatelspitzen AIBN versetzt und 6-7 Stdn. zum Sieden erhitzt. Es erfolgt eine Farbaufhellung nach Hellgelb und gleichzeitig kristallisiert Hydrazobenzol aus. Nach längerem Belassen im Kühlschrank wird filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mehrmals i. Vak. fraktioniert destilliert; Ausb. 33.5 g (84% d.Th.); Sdp. 100-101°C/0.06 Torr. (Gef.: C, 47.59; H, 6.29; P, 9.71. C₁₃H₂₁PSn ber.: C, 47.75; H, 6.47; P, 9.47%.) ³¹P-NMR: δ_P 96.1 ppm; ($J^{117/119}\text{Sn-P}$) 637 Hz.

XIX: Analog XVIII resultierten aus 15.0 g (0.039 Mol) VII und 7.1 g (0.039 Mol) Azobenzol 11.9 g (80% d.Th.) XIX; Sdp. 151-153°C/0.2 Torr. (Gef.: C, 53.44; H, 7.58; P, 8.28. C₁₇H₂₉PSn ber.: C, 53.30; H, 7.63; P, 8.08%.) ³¹P-NMR: δ_P 97.3 ppm; ($J^{117/119}\text{Sn-P}$) 638 Hz.

Literatur

- 1 H. Weichmann und A. Tzschach, J. Prakt. Chem., im Druck.
- 2 E.J. Kupchik in A.K. Sawyer (Ed.), Organotin Compounds, Marcel Dekker, Inc., New York, 1971, Vol. 1, p. 7; dort weitere Zitate.
- 3 K. Sasse in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl. Bd. XII/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963.
- 4 W.P. Neumann und J. Pedain, Tetrahedron Lett., (1964) 2461.
- 5 K. Issleib und R. Kümmel, J. Organometal. Chem., 3 (1965) 84.
- 6 T. Birchall und J. Drummond, Inorg. Chem., 11 (1972) 250.

- 7 M. Grayson und C.E. Farley, *Chem. Comm.*, (1967) 830.
- 8 H. Oehme und R. Thamm, *J. Prakt. Chem.*, 315 (1973) 526.
- 9 M. Grayson und C.E. Farley, *Colloq. Int. Cent. Nat. Rech. Sci.*, 182 (1970) 275.
- 10 G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 387 (1972) 52.
- 11 H. Schumann, P. Schwabe und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2900.
- 12 H. Elsner und H. Dreeskamp, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 73 (1969) 619.
- 13 K. Jones und M.F. Lappert in A.K. Sawyer (Ed.), *Organotin compounds*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1972, Vol. 2, p. 509.
- 14 C. Couret, J. Escudié, J. Satgé und G. Redoulès, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 279 (1974) 225.