

*Journal of Organometallic Chemistry*, 128 (1977) 187–197  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## AUSTAUSCHREAKTIONEN AN ORGANOSTANNYLPHOSPHINEN: IDENTIFIZIERUNG EINER STABILEN ZWISCHENSTUFE

H. SCHUMANN, W.-W. DU MONT, B. WÖBKE

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

P.J. CORVAN und J.J. ZUCKERMAN

*Department of Chemistry, State University of New York at Albany, Albany, NY 12222  
(U.S.A.)*

(Eingegangen den 20. August 1976)

### Summary

Monomeric 1 : 1 adducts of di-*t*-butyl(chlorodimethylstannyl)phosphine and dimethyltin dichloride are formed in solution by mixing equimolar amounts of the two components or by mixing dimethyltin dichloride and di-*t*-butyl(trimethylsilyl)phosphine in a 2 : 1 molar ratio. NMR, IR, Raman and  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  Mössbauer data are in agreement with a symmetrical structure with two equivalent  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}$  groups bridged by di-*t*-butylphosphine and chloro groups. The bonding and stability of the adduct are discussed.

### Zusammenfassung

Bei der Reaktion von Dichlordimethylstannan mit der äquimolaren Menge an Di-*t*-butyl(chlorodimethylstannyl)phosphin oder der Hälfte der äquimolaren Menge an Di-*t*-butyl(trimethylsilyl)phosphin entsteht ein in Lösung monomeres 1 : 1-Addukt von Di-*t*-butyl(chlorodimethylstannyl)phosphin an Dichlordimethylstannan. NMR-, IR-, Raman- und  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ -Mössbauer-Daten des Adduktes stehen im Einklang mit einer symmetrischen Struktur, wobei zwei äquivalente  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}$ -Gruppen über ein Chloratom und die Di-*t*-butylphosphinogruppe verbrückt sind. Die Bindungsverhältnisse und die Stabilität des Adduktes werden diskutiert.

---

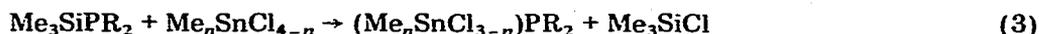
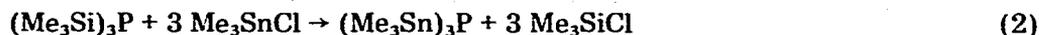
Austauschreaktionen stellen eine wichtige Methode zur Herstellung mehrfunktioneller elementorganischer Verbindungen dar. Umsilylierungsreaktionen an Aminen, Phosphinen, Arsinen, Sulfiden, Seleniden, Phosphiniminen usw.,

beziehungsweise Austauschreaktionen des allgemeinen Typs (Gl. 1) ermöglichen



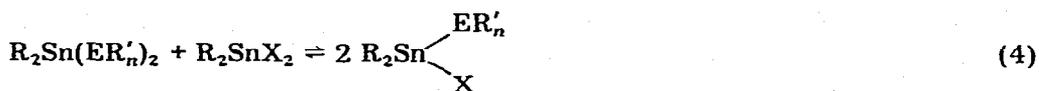
(M, M' = Metall oder Metalloid; E = OR, SR, SeR, NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub> usw.; X = Halogen)

die Synthese einer Vielzahl auf anderem Wege nur schwer zugänglicher funktionell substituierter Organoelementverbindungen [1–8]. In der Chemie der Organometallphosphine haben Synthesen durch Austauschreaktionen an Bedeutung gewonnen, seit Trimethylsilylphosphine durch "Eintopfverfahren" in hohen Ausbeuten zugänglich geworden sind [9,10]. Organosilylphosphine reagieren mit Organohalogenstannanen glatt zu Organohalogensilanen und monofunktionellen oder mehrfunktionellen Organostannylphosphinen [9,11] (Gl. 2, 3).

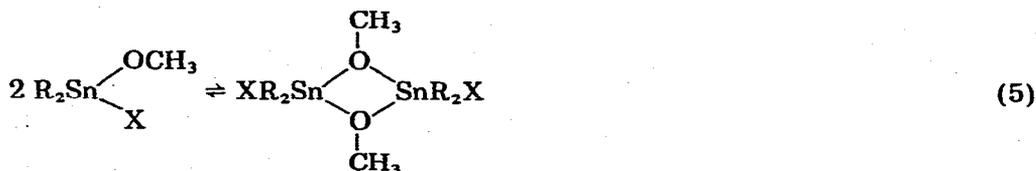


(Me = CH<sub>3</sub>; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n = 3; R = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, n = 3, 2, 1)

Diorganostannylbis(alkoxide, -alkylsulfide und -dialkylamide) reagieren mit dem entsprechenden Diorganohalogenstannan in Gleichgewichtsreaktionen zu monohalogensubstituierten Verbindungen [3,4,6]:



Die Stabilität der im Gleichgewicht 4 gebildeten Monohalogenverbindungen hängt ganz wesentlich von der Natur der organischen Reste R und R' ab. Thermodynamische Messungen zeigten, dass der Energiegewinn beim Ablauf der Komproportionierung (Gl. 4) im Fall der Alkoxide wesentlich grösser ist als bei den Alkylthioverbindungen. In konzentrierten Lösungen sowie im festen Zustand assoziieren Methoxy(halogen)diorganostannane zu symmetrischen Dimeren nach Gl. 5 [12,13]. Ähnliche Strukturen wurden auch postuliert für die Zwi-



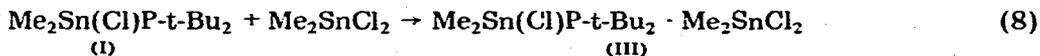
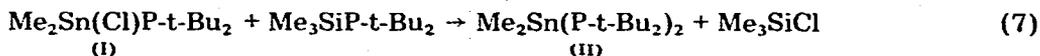
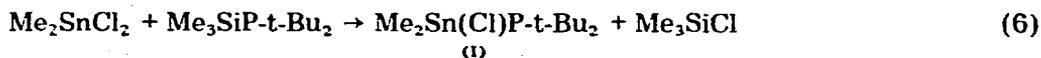
schenstufen bei <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Selbst-austauschreaktionen an Stannylaminen [14–16].

Rasche Austauschreaktionen wurden auch gefunden im System Organostannylphosphin/Organohalogenstannan. So führt bereits der Zusatz einer geringen Menge an Chlortrimethylstannan zu einer Lösung von Tris(trimethylstannyl)phosphin oder Di-t-butyl(trimethylstannyl)phosphin zum Kollabieren des Dublettsignals der Protonen der an Zinn gebundenen Methylgruppen. Die Kopplungskonstante <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>HC<sup>117,119</sup>Sn) kann in solchen Gemischen nicht beobachtet werden; in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren treten zugleich Signalverbreiterungen auf [8,17]. Ähnliche

Phänomene wurden auch bei reinen am Zinn durch Chlor substituierten Stannylphosphinen beobachtet [11].

Kryoskopische Messungen der Molekulargewichte und Schwingungsspektren zeigen, dass in diesen Systemen eine anscheinend nur sehr kurzlebige Zwischenstufe durchlaufen wird. Vergleichbare Austauschreaktionen am Germanium und Silicium laufen wesentlich langsamer ab. Dies kann mit einem prinzipiell verschiedenen Reaktionsmechanismus [6] oder mit höheren Energiebarrieren beim Silicium und Germanium gedeutet werden. Für Substituentenaustauschreaktionen an Organometallphosphinen kommen als Zwischenstufe in Frage: organometallsubstituierte Phosphoniumsalze oder Phosphorane (erhöhte Koordinationszahl nur am Phosphor), oder Organoelementphosphin—Organoelementhalogenid-Addukte (erhöhte Koordinationszahl am Phosphor und am Silicium, Germanium, Zinn). Im Folgenden berichten wir über Bildung und physikalische Eigenschaften des ersten stabilen Organostannylphosphin—Organohalogenstannan-Addukts.

Dichlordimethylstannan reagiert mit Di-*t*-butyl(trimethylsilyl)phosphin glatt zu Di-*t*-butyl(chlordimethylstannyl)phosphin (I) und Chlortrimethylsilan [11]. Bei erhöhter Temperatur, vermindertem Druck zur Entfernung von Chlortrimethylsilan und längerer Reaktionsdauer kann aus I mit dem Silylphosphin auch das zweizählige Dimethylstannylbis(di-*t*-butylphosphin) (II) gebildet werden [18]. Überraschenderweise reagiert I jedoch nicht nur mit überschüssigem Silylphosphin in einer Substitutionsreaktion (Gl. 7), sondern auch mit überschüssigem Dichlordimethylstannan unter eines stabilen Komplexadduktes III (Gl. 8)



III entsteht in kleineren Mengen neben I auch dann, wenn bei der Darstellung von I die Stöchiometrie von 1 : 1 nicht genau eingehalten wird. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren solcher Gemische wird stets nur ein Singulettsignal für die Protonen der an Zinn gebundenen Methylgruppen und ein Dublettensignal für die Protonen der *t*-Butylgruppen gefunden. Als Kopplungskonstante <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>HCC<sup>31</sup>P) erhält man Werte zwischen 12.1 Hz (I) und 14.1 Hz (III). Demnach laufen in Lösung Ligandenaustauschreaktionen zwischen III und dem freien Phosphin I ab. Auch in Lösungen mit einem Überschuss an Akzeptor Dichlordimethylstannan findet in der NMR-Zeitskala eine Äquilibration aller Me<sub>2</sub>Sn- und aller *t*-Bu<sub>2</sub>P-Gruppen statt [19]. Die Existenzfähigkeit von Triorganophosphin-Organohalogenstannan-Addukten ist bekannt. So zeigten Bolles und Drago, dass die Kopplungskonstante <sup>2</sup>*J*(<sup>1</sup>HC<sup>119</sup>Sn) von Chlortrimethylstannan in Tri-*n*-butylphosphin mit 63 Hz gegenüber den Werten in inerten Lösungsmitteln um etwa 10 Prozent vergrößert ist [20]. In Substanz sind derartige Addukte von Tri- und Diorganohalogenstannanen allerdings labil. Ein empfindlicher Indikator für die Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphor ist in *t*-Butylphosphinen die Kopplungskonstante <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>HCC<sup>31</sup>P). Wir fanden, dass unter den Bedingungen der Bildung von III aus I (20°C, Lösung in Benzol) (Gl. 8) im entsprechenden System Di-*t*-butyl-

(bromdimethylstannyl)phosphin/Dibromdimethylstannan, sowie im Gemisch Tri-*t*-butylphosphin/Dichlordimethylstannan keine merkliche Vergrößerung der Kopplungskonstanten  ${}^3J({}^1\text{HCC}^{31}\text{P})$  (11.9 Hz im Bromstannylphosphin, 9.8 Hz in Tri-*t*-butylphosphin) eintritt.



III ist dagegen überraschend stabil. Kryoskopische Molmassenbestimmungen zeigen, dass III in Benzol monomer verliert. Das nach Entfernen von Lösungsmittel erhaltene Rohprodukt wird bei 60°C/0.05 Torr sublimiert, die erhaltenen farblosen Kristalle sind unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit sehr beständig, in Äthern und aromatischen Kohlenwasserstoffen ist III recht gut löslich.

Um vernünftige Aussagen über die Struktur von III zu erhalten, verglichen wir seine NMR-, IR/Raman- und  ${}^{119}\text{mSn}$ -Mössbauer-spektroskopischen Daten mit den entsprechenden Daten der Stannylphosphine I und II, sowie von Dichlordimethylstannan und einigen bekannten Komplexderivaten von Dichlordimethylstannan.

#### Kernresonanzspektren

Das  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von III besteht aus einem Dublettsignal bei 1.48 ppm für die Protonen der Di-*t*-butylphosphingruppe und einem Singulett für die Protonen der an Zinn gebundenen Methylgruppen bei 1.05 ppm (Tabelle 1). Die Kopplungskonstante des Dubletts entspricht mit 14.1 Hz etwa den Werten von Übergangsmetallcarbonylkomplexen von I (zwischen 14.3 und 14.9 Hz) [21,22]. Das Singulettsignal ist gegenüber den entsprechenden Resonanzen von I und II um etwa 0.3 ppm zu niederem Feld verschoben. Von dem zu diesem Singulett symmetrischen Satellitenpaar [ ${}^2J({}^1\text{HC}^{117,119}\text{Sn})$ ] kann wegen Überlagerung mit dem Signal der *t*-Butylprotonen nur der Hochfeld-Ast zu Auswertungen verwendet werden. Der Betrag von  ${}^2J({}^1\text{HC}^{117,119}\text{Sn})$  ist mit 66 bzw. 69 Hz deutlich grösser als der Mittelwert von 67 und 69.5 Hz für Dichlordimethylstannan in inertem Lösungsmittel und 49 und 51 Hz für I, der bei einer einfachen Austauschreaktion zu erwarten wäre. Das Nichtauftreten von  ${}^3J({}^1\text{HCSn}^{31}\text{P})$ , trotz eines recht grossen Betrages von  ${}^3J({}^1\text{HCC}^{31}\text{P})$ , deutet eine gewisse Dynamik in Lösung wie z.B. Assoziation—Dissoziation oder Isomerisierung an.

#### Schwingungsspektren

Die Schwingungsspektren von III in Lösung und im festen Zustand weisen nur geringe Unterschiede auf (Tabelle 2). Auffallend ist bei dem Infrarot-Spektrum in benzolischer Lösung eine schwache Bande bei  $353\text{ cm}^{-1}$ , die im festen Zustand (IR und Raman) nicht auftritt. Im Bereich der Zinn—Kohlenstoff-Valenzschwingungen tritt ein Bandenpaar mit dem für eine gewinkelte  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ -Einheit zu erwartenden Intensitätsmuster [IR:  $\nu_{\text{as}} > \nu_{\text{s}}$ , Raman:  $\nu_{\text{as}} < \nu_{\text{s}}$ ] auf. In den Spektren der reinen Substanz tritt weder die Zinn—Chlor-Valenzschwingung des Liganden I ( $320\text{ cm}^{-1}$ ) noch die von Dichlordimethylstannan auf. Den Zinn—Chlor-Valenzschwingungen kann in III nur eine verhältnismässig breite und

TABELLE 1  
<sup>1</sup>H-NMR-DATEN VON DI-*t*-BUTYL(DIMETHYLSTANNYL)PHOSPHINEN UND EINIGEN KOMPLEXDERIVATEN <sup>a</sup>

Verbindung	Referenz	$\delta(\text{CH}_3\text{Sn})$ (ppm)	$3J(^1\text{H}^3\text{P})$ (Hz)	$2J(^1\text{H}^{117/119}\text{Sn})$ (Hz)	$\delta(\text{CH}_3\text{C})$ (ppm)	$3J(^1\text{H}^3\text{P})$ (Hz)
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{P}(\text{t-Bu})_2$ (I)	11	0,76	—	49/51	1,41 d	12,1
$\text{Me}_2\text{Sn}[\text{P}(\text{t-Bu})_2]_2$ (II)	18	0,76 t	0,9	40/42	1,47 d	11,3
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{P}(\text{t-Bu})_2 \cdot \text{Me}_2\text{SnCl}_2$ (III)		1,06	—	66/69	1,48 d	14,1
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{Cr}(\text{CO})_5$	21	0,95	1,2		1,40 d	14,3
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{Ni}(\text{CO})_3$	22	0,75	1,45		1,30 d	14,8
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Br})\text{P}(\text{t-Bu})_2$		0,80	—	48/50	1,38 d	11,9
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Br})\text{P}(\text{t-Bu})_2 + \text{Me}_2\text{SnBr}_2$		0,80	—	57/59,5	1,40 d	12,0
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Br})\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{Ni}(\text{CO})_3$	22	1,01	1,45	48/50	1,44 d	14,6

<sup>a</sup> Varian A 60 bzw. DB 60 (60 MHz); Verschiebungen in ppm zu niederem Feld entsprechen positivem Vorzeichen, Kopplungskonstanten in Hz.

TABELLE 2  
SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPISCHE DATEN VON III UND EINIGEN ÄHNLICH GEGAUTEN VERBINDUNGEN<sup>a</sup>

Verbindung	Referenz	$\nu_{\text{as}}(\text{PCl}_2)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{s}}(\text{PCl}_2)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_2)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_2)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{PSnCl}_2)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{P}(\text{t-Bu})_2$ (I)	11	IR: 592 Raman: 594	565	530	519	322
$\text{Me}_2\text{Sn}[\text{P}(\text{t-Bu})_2]_2$ (II)	18	IR: 584 Raman: 575	560	500	522	318
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{P}(\text{t-Bu})_2 \cdot \text{Me}_2\text{SnCl}_2$ (III)		IR: 600 Raman: 598	568	548	505	—
III in Benzol			574	551	512	280, 265
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2$	23	IR: — Raman: —	—	553	524	273
$[\text{NMe}_4][\text{Me}_2\text{SnCl}_3]$	24	IR: —	—	563	524	350
$[\text{NMe}_4]_2[\text{Me}_2\text{SnCl}_4]$	24	IR: —	—	566	521	344
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	24	IR: —	—	574	532, 520	333, 322, 235
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{W}(\text{CO})_5$	24	IR: —	—	578	—	227
	21	IR: —	—	564	—	248, 241, 239

<sup>a</sup> Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer 457, Raman Spektrometer Cary 82, Krypton-Laser Spectra-Physics, 647,1 nm, Messungen, we: nicht anders angegeben in Substanz.

TABELLE 3  
 $^{119}\text{mSn}$ -MÖSSBAUER-SPEKTREN VON DI-*t*-BUTYL(DIMETHYLSTANNYL)PHOSPHINEN UND DICHLORDIMETHYLSTANNAN-DERIVATEN <sup>a</sup>

Verbindung	Referenz	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$T_1$ (mm/s)	$T_2$ (mm/s)
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{P}(\text{t-Bu})_2$ (I)		$1.42 \pm 0.06$	$2.41 \pm 0.12$	$1.31 \pm 0.06$	$1.28 \pm 0.06$
$\text{Me}_2\text{Sn}[\text{P}(\text{t-Bu})_2]_2$ (II)		$1.47 \pm 0.06$	0	$1.38 \pm 0.06$	—
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{P}(\text{t-Bu})_2 \cdot \text{Me}_2\text{SnCl}_2$ (III)		$1.64 \pm 0.06$	$3.03 \pm 0.12$	$1.27 \pm 0.06$	
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2$	25	$1.53 \pm 0.03$	$3.41 \pm 0.03$		$1.44 \pm 0.06$
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Me}_2\text{SnCl}_3]$	26	$1.40 \pm 0.06$	$3.30 \pm 0.12$		
$[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2][\text{Me}_2\text{SnCl}_4]$	27	$1.59 \pm 0.2$	$4.32 \pm 0.2$		
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	28	$1.37 \pm 0.05$	$3.83 \pm 0.05$		
$[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{terpy})][\text{Me}_2\text{SnCl}_3]$ <sup>b</sup>	26	$1.38 \pm 0.06$	$3.31 \pm 0.12$		
$[\text{Me}_2\text{SnCl}(\text{terpy})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	26	$1.46 \pm 0.06$	$3.58 \pm 0.12$		
$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cl}) \begin{array}{c} \diagup \text{OMe} \\ \diagdown \text{OMe} \end{array} \text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2$	13	1.04	3.35		

<sup>a</sup> Gemessen bei 77 K gegen  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_2$  (New England Nuclear Corp.), <sup>b</sup> terpy = terpyridyl.

starke Raman-Linie bei  $273\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden, die ihr Äquivalent im IR-Spektrum in einer breiten Bande bei  $265\text{ cm}^{-1}$  (Schulter bei  $280\text{ cm}^{-1}$ ) hat. Noch niedriger liegende Schwingungen können wegen der Überlagerung mit Deformationsschwingungen nicht zuverlässig zugeordnet werden. Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt, dass bei Adduktbildung am Phosphor ein geringer Anstieg von  $\nu(\text{PSnCl})$  zu erwarten ist, während Adduktbildung am Zinn in Dichlordimethylstannan bei Pentakoordination zu Bandenlagen von  $320$  bis  $240\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{SnCl}_3)$ ), bei Hexakoordination zu Banden bei Wellenzahlen kleiner als  $250\text{ cm}^{-1}$  führt [21,23,24]. Unsere Daten deuten am ehesten auf Pentakoordination an beiden Zinnatomen, das Bandenpaar  $\nu_s/\nu_{as}(\text{SnC}_2)$  im Ramanspektrum schliesst eine lineare  $\text{SnC}_2$ -Anordnung aus und lässt das Vorliegen von gleichen oder sehr ähnlichen  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ -Gruppen wahrscheinlich erscheinen.

### Mössbauerspektren

Die  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ -Mössbauerspektren von I–III wurden bei  $77\text{ K}$  mit Hilfe einer  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ -Quelle bei Raumtemperatur aufgenommen. Es wurde dabei nach bereits beschriebenen Methoden verfahren [29] (vgl. Tab. 3).

Während die Isomer-shift-Werte von I–III nicht allzusehr voneinander und von anderen Dimethylzinn(IV)-Verbindungen abweichen, treten bei der Quadrupolaufspaltung signifikante Unterschiede auf. Das Bis-Phosphin II zeigt keine

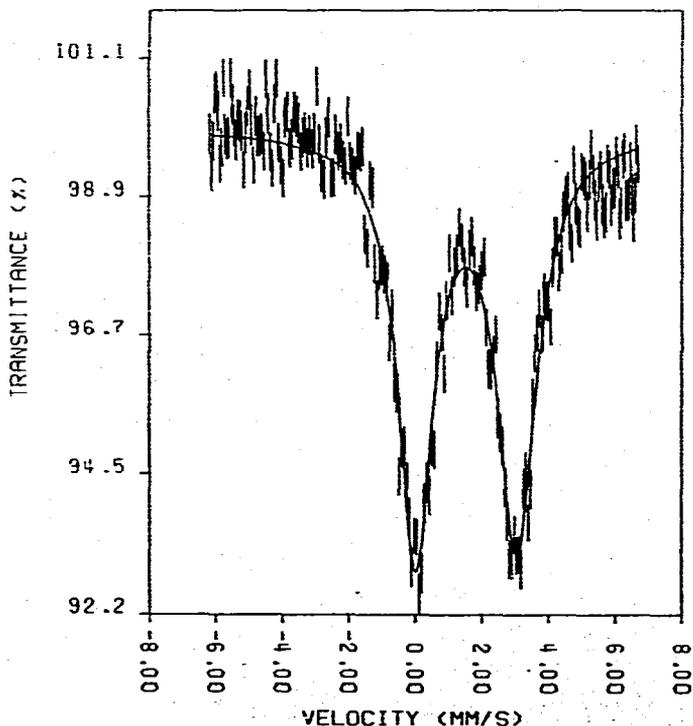


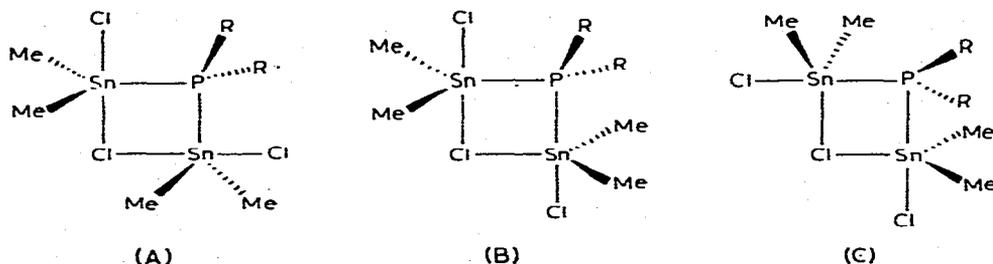
Fig. 1.  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  Mössbauer-Spektrum von  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{P}(\text{t-Bu})_2 \cdot \text{Me}_2\text{SnCl}_2$ .

auf lösbare Quadrupolaufspaltung, das Chlorstannylphosphin I hat dagegen aufgrund der elektronegativen Substitution am Zinn bereits ein QS von 2.41 mm/s. Im  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ -Mössbauerspektrum von III wurde nur ein Dublett mit einer Aufspaltung von 3.03 mm/s gefunden. Koordination des Phosphors in Trimethylstannylphosphinen führt zum Auftreten auflösbarer Quadrupolsplittings von 1.1 bis 1.3 mm/s, während alle bisher bekannten QS-Werte von nicht-kordinierten Trimethylstannylphosphinen nicht auflösbar oder kleiner als eins sind [30]. Andererseits führt der Übergang von Diorganodihalogenstannanen zu pentakoordinierten Spezies erfahrungsgemäss zu kleineren QS, während ungeladene hexakoordinierte Addukte vergrösserte QS von 3.6 bis 4.3 mm/s aufweisen [31]. Das Dublett im  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ -Mössbauerspektrum von III (QS = 3.03 mm/s) steht somit im Einklang mit einer symmetrischen Struktur die zwei äquivalente pentakoordinierte Zinnatome enthält. Aus dem Auftreten nur eines Dubletts im Mössbauerspektrum kann allerdings nicht zwingend auf die strukturelle Äquivalenz beider Zinnatome im Molekül geschlossen werden.

### Diskussion

Aufgrund der vorliegenden spektroskopischen Daten erscheint die Formulierung von III als  $\mu$ -Chloro- $\mu$ -di-*t*-butylphosphino-bis(chlordimethylzinn[IV]) vernünftig. Ähnliche  $\mu$ -Chloro- $\mu$ -di-*t*-butylphosphino-Verbrückungen wurden vor kurzem auch bei Rhodiumcarbonylhalogenidkomplexen gefunden [32].

Analog zu bekannten Strukturen pentakoordinierter Dimethylzinnverbindungen sollten die an Zinn gebundenen Methylgruppen äquatoriale Positionen besetzen [33]. Auch unter diesen Voraussetzungen bleiben noch drei isomere Verbindungen denkbar mit in Bezug auf beide, eines oder keines der Zinnatome äquatorialer Position der Phosphinbrücke (A–C).



Unserer Meinung nach ist aus sterischen Gründen äquatorialen Anordnungen der Phosphinogruppe der Vorzug zu geben (Präferenz A > B > C). Aus schwingungsspektroskopischen Daten erhielten wir keine zwingende Information über die räumliche Anordnung der verbrückenden Gruppen in III. Die von uns postulierte Chlorverbrückung erklärt, warum in III, anders als in Carbonylkomplexen mit normal einzähnig komplex-gebundenem I, keine Zinn–Chlor-Valenzschwingung im Bereich von 320 bis 330  $\text{cm}^{-1}$  auftritt. Die Verbrückung erhöht die Akzeptorfähigkeit der  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ -Einheit und rationalisiert somit die grössere Stabilität von III im Vergleich mit Komplexaddukten im System Triorganophosphin-Dichlordimethylstannan.

Versuche zur Isolierung von stabilen Zwischenstufen bei den Reaktionen von Organoelement(IVB)phosphinen mit Triorganohalogenstannanen waren bisher erfolglos [8]. Unsere Untersuchung der Austauschreaktionen an Dichlor- und Dibromdimethylstannan zeigt, dass die hinreichende Akzeptorstärke des Organo-halogenstannans eine wichtige Vorbedingung für die Fassbarkeit von stabilen Addukten im System Organostannylphosphin/Organohalogenstannan ist. III stellt zugleich das erste Beispiel für stabile Stannylphosphinkomplexe mit Akzeptoreinheiten dar, die nicht zu  $\pi$ -Rückbindungen befähigt sind.

### Experimentelles

*Di-t-butyl(chlordimethylstannyl)phosphin (I) und Dimethylstannylbis(di-t-butylphosphin) (II)*. Diese Verbindungen wurden nach veröffentlichten Vorschriften hergestellt [11,18].

*Di-t-butyl(chlordimethylstannyl)phosphin-dichlordimethylstannan, [ $\mu$ -Chlor- $\mu$ -di-tert-butylphosphino-bis(chlordimethylzinn[IV])] (III)*. Zu 2.2 g (10 mmol) Dichlordimethylstannan, teilweise gelöst in 20 ml Benzol oder Toluol, gibt man 1.1 g (5 mmol) Di-t-butyl(trimethylsilyl)phosphin. Unter mässiger Erwärmung bildet sich eine klare Lösung. Nach 2 h werden Lösungsmittel und Chlortrimethylsilan unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückbleibende farblose kristalline III wird bei 0.1 Torr getrocknet. Ausbeute: 2.4 g (90% d.Th) vom Schmelzpunkt 88–95°C (Zers.). III sublimiert bei 55–60°C/0.05 Torr (bei Temperaturen über 80°C tritt Zersetzung ein durch Wanderung von Methylgruppen am Zinn). Gef.: C, 27.40; H, 5.70; Molmasse, 534 (kryosk. in Benzol).  $C_{12}H_{30}Cl_2PSn_2$  ber.: C, 26.25; H, 5.51%; Molmasse, 549.

*Umsetzung von Dichlordimethylstannan mit Tri-tert-butylphosphin*. Zu einer Suspension von Dichlordimethylstannan in Benzol wird die äquimolare Menge an Tri-tert-butylphosphin gegeben. Nach etwa 1 h ist Dichlordimethylstannan vollständig gelöst, die  $^1H$ -NMR-Daten der Verbindungen in Lösung ( $^3J(^1H^{31}P)$  9.9  $\pm$  0.1 Hz,  $^2J(^1H^{117,119}Sn)$  70 bzw. 73  $\pm$  0.5 Hz) zeigen jedoch nur eine schwache Wechselwirkung an.

*Reaktion von Dibromdimethylstannan mit Di-t-butyl(trimethylsilyl)phosphin*. Zu 2.2 g (7.2 mmol) Dibromdimethylstannan in 10 ml Benzol werden zunächst 0.8 g (3.6 mmol) Di-t-butyl(trimethylsilyl)phosphin gegeben. Für das entstandene Gemisch erhält man im  $^1H$ -NMR-Spektrum ein Dublettsignal ( $\delta$  1.4 ppm,  $^3J(^1H^{31}P)$  12.0  $\pm$  0.1 Hz, verbreitert) und ein Singulett ( $\delta$  0.9 ppm,  $^2J(^1H^{117,119}Sn)$  57 bzw. 59.5 Hz]. Nach Zugabe von weiteren 0.8 g (3.6 mmol) Silylphosphin wird erneut Bromtrimethylsilan gebildet. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstante  $^3J(^1H^{31}P)$  des entstandenen Di-t-butyl(bromdimethylstannyl)phosphin unterscheiden sich nur wenig von den Daten des als Zwischenprodukt erhaltenen Gemisches. Die Kopplungskonstante  $^2J(^1H^{117,119}Sn)$  des reinen Bromstannylphosphins beträgt dagegen 48 bzw. 50 Hz. Das Phosphin wurde als Tri-carbonylnickelkomplex charakterisiert [22].

### Dank

Die Arbeit wurde dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie (H.S.) und der National Science

Foundation (Grant No. GP-16544) (J.J.Z.), sowie durch spezielle Mittel im Rahmen eines Austauschprogrammes TU Berlin—SUNY Albany unterstützt.

### Literatur

- 1 C.H. Yoder und J.J. Zuckerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 2170 und dort zit.Lit.
- 2 C.H. Yoder und J.J. Zuckerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 4831.
- 3 I.P. Goldstein, E.N. Guryanova, N.N. Zemlyanskii, O.P. Syutkina, E.M. Panov und K.A. Kocheshkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1967) 2201; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, (1967) 2115.
- 4 A.G. Davies und J.D. Kennedy, *J. Chem. Soc. C*, (1970) 759.
- 5 J.W. Anderson, G.K. Barker, J.E. Drake und M. Rodger, *J. Chem. Soc.*, (1973) 1716.
- 6 E.V. Van den Berghe und G.P. Van der Kelen, *J. Organometal. Chem.*, **72** (1974) 65.
- 7 W. Wolfsberger und H.H. Pickel, *J. Organometal. Chem.*, **54** (1973) C3.
- 8 H. Schumann, *Angew. Chem.*, **81** (1969) 970; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **8** (1969) 937.
- 9 H. Schumann und L. Rösch, *J. Organometal. Chem.*, **55** (1973) 257; *Chem. Ber.*, **107** (1974) 854.
- 10 G. Becker und W. Hölderich, *Chem. Ber.*, **108** (1975) 2484.
- 11 H. Schumann, W.-W. du Mont und H.-J. Kroth, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 237.
- 12 J.C. Pommier und J. Valade, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **268** (1968) 633.
- 13 A.C. Chapman, A.G. Davies, P.G. Harrison und W. McFarlane, *J. Chem. Soc., C*, (1970) 821.
- 14 J. Lorberth und M.R. Kula, *Chem. Ber.*, **97** (1964) 3444.
- 15 E.W. Randall, C.H. Yoder und J.J. Zuckerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967) 3438.
- 16 M.E. Bishop, C.D. Schaeffer, Jr. und J.J. Zuckerman, *J. Organometal. Chem.*, **101** (1975) C19.
- 17 H. Schumann, H.-J. Kroth und L. Rösch, *Z. Naturf. B*, **29** (1974) 608.
- 18 H. Schumann, W.-W. du Mont und B. Wöbke, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 1017.
- 19 W. Kitching, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 3689.
- 20 T.F. Bolles und R.S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 5730.
- 21 H. Schumann, J. Held, H.-J. Kroth und W.-W. du Mont, *Chem. Ber.*, **108** (1976) 246.
- 22 H. Schumann, J. Held, H.-J. Kroth, W.-W. du Mont und B. Wöbke, *J. Organometal. Chem.*, **105** (1976) 393.
- 23 W.F. Edgell und C.H. Ward, *J. Mol. Spectrosc.*, **8** (1962) 343.
- 24 J.P. Clark und C.J. Wilkins, *J. Chem. Soc., A*, (1966) 871.
- 25 R.H. Herber, H.A. Stöckler und W.T. Reichle, *J. Chem. Phys.*, **42** (1965) 2447.
- 26 N.W.G. Debye, E. Rosenberg und J.J. Zuckerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 3234.
- 27 B.W. Fitzsimmons, N.J. Seeley und A.W. Smith, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 143.
- 28 M. Cordey-Hayes, R.D. Peacock und M. Vucelic, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29** (1967) 1177.
- 29 N.W.G. Debye, D.E. Fenton, S.E. Ulrich und J.J. Zuckerman, *J. Organometal. Chem.*, **28** (1971) 339.
- 30 H. Schumann, W.-W. du Mont, H.-J. Kroth, H. Neumann, P.J. Corvan und J.J. Zuckerman, *J. Organometal. Chem.*, **121** (1976) 321.
- 31 J.J. Zuckerman, *Advan. Organometal. Chem.*, **9** (1970) 21.
- 32 H. Schumann und M. Heisler, unveröffentlicht.
- 33 F.W.B. Einstein und B.R. Penfold, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 3019.