

Journal of Organometallic Chemistry, 165 (1979) 295–301
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PENTAKIS(DIMETHYLZINN)DIPHOSPHID, STRUKTUR UND KERN- RESONANZSPEKTREN EINES ZINNREICHEN BICYCLUS

B. MATHIASCH

*Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität,
Johann Joachim Becher-Weg 24, D-6500 Mainz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 24. Juli 1978)

Summary

Dehydrogenation of dimethylstannane combined with the hydrostannolysis of white phosphorus yields pentakis(dimethyltin) diphosphide, a tin-rich heterocyclic compound, which has the highly symmetric, bicyclic molecular structure of norbornane. Using the X-ray structure data the magnetic resonance spectra are discussed.

Zusammenfassung

Dimethylstannan reagiert mit weissen Phosphor bei gleichzeitiger Enthydrierung zu Pentakis(dimethylzinn)diphosphid, einem zinnreichen Heterocyclus, der die hochsymmetrische, bicyclische Struktur der Molekel von Norbornan aufweist. Die Röntgenstrukturanalyse gibt die Grundlage zur Diskussion der Kernresonanzspektren.

Einleitung

Die Reaktion von Dimethylstannan mit Elementen kann als spezieller Fall der Hydrostannolyse aufgefasst werden, bei der die Endprodukte Zinn—Element-Bindungen und Elementwasserstoff darstellen. Die katalytische Enthydrierung andererseits resultiert in den Produkten Zinn—Zinn-Bindungen und Wasserstoff. Die Kombination beider Reaktionen, Hydrostannolyse und katalytische Enthydrierung, liefert die Summe der Endprodukte, darunter also Zinn—Element- und Zinn—Zinn-Bindungen.

Ergebnisse und Diskussion

In Anlehnung an die Reaktionen des Dimethylstannan mit Chalkogenelementen S, Se und Te [1,2,3] sind eine Reihe von Versuchen mit Phosphor durch-

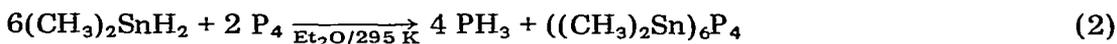
geführt worden. Die gefundenen Reaktionsprinzipien können mit zwei Stichworten beschrieben werden: Hydrostannolyse von Element—Element-Bindungen und katalytische Enthydrierung von Dimethylstannan.

Es ist bekannt, dass Organozinnhydride mit Verbindungen A—B (z.B. Metall—Element) in Form der Hydrostannolyse reagieren [4], die sich schematisch nach Gl. 1 beschreiben lässt.



Gleichung 1b stellt den speziellen Fall $A = B = E$ dar, bei dem die Homobindungen des Elements E durch Hydrostannolyse angegriffen werden. Auf diesem Wege ist der Heterocyclus Tris(dimethylzinn-tellurid) (Hexamethyltritellur-tristanninan) erhalten worden [3].

Für $E = P$ sind die Endprodukte der Hydrostannolyse durch Dimethylstannan Phosphan und Hexakis(dimethylzinn)tetraphosphid (Gl. 2), eine Verbindung, die bereits auf anderem Wege dargestellt worden ist [5].

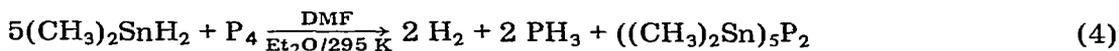


(I)

Das zweite Reaktionsprinzip, die basenkatalysierte Enthydrierung, liefert Wasserstoff und Zinn—Zinn-Bindungen. Im Fall des Dimethylstannans entsteht unter dem Einfluss einer organischen Base das Dodekamethylcyclohexastannan (Dodekamethylstanninan) [6]. Gl. 3 gibt eine allgemeine Formulierung.

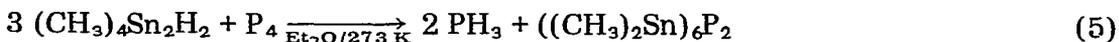


Werden beide Reaktionswege gleichzeitig ermöglicht, so resultieren ausser Wasserstoff und Elementwasserstoff Zinn—Element- und Zinn—Zinn-bindungen, so dass bei multifunktionellen Hydriden und Elementen zinnreiche Heterocyclen entstehen können, die ein Anzahlenverhältnis der Ringatome $\text{Sn}/\text{E} > 1/1$ aufweisen. Die Anwendung mit $E = P$ stellt Gl. 4 vor. Als Nebenprodukte entstehen



(II)

in geringem Masse I und Hexakis(dimethylzinn)diphosphid, das das Hauptprodukt der reinen Hydrostannolyse von Phosphor durch Tetramethyldistannan ist, vgl. Gl. 5 [7]. Zur Bildung von III ist selbstverständlich keine Base erforderlich.



Pentakis(dimethylzinn)diphosphid (II) ist nach Röntgenstrukturdaten * als 2,2,3,3,5,5,6,6,7,7-Decamethyl-1 λ^3 ,4 λ^3 -diphospha-2,3,5,6,7-pentastanna[2.2.1]-bicycloheptan anzusprechen (vgl. Fig. 1), und entspricht damit der Struktur von Norbornan. Die Molekel von II realisiert im Festkörper innerhalb von 2σ

* Röntgenstrukturanalyse durchgeführt von M. Dräger [8].

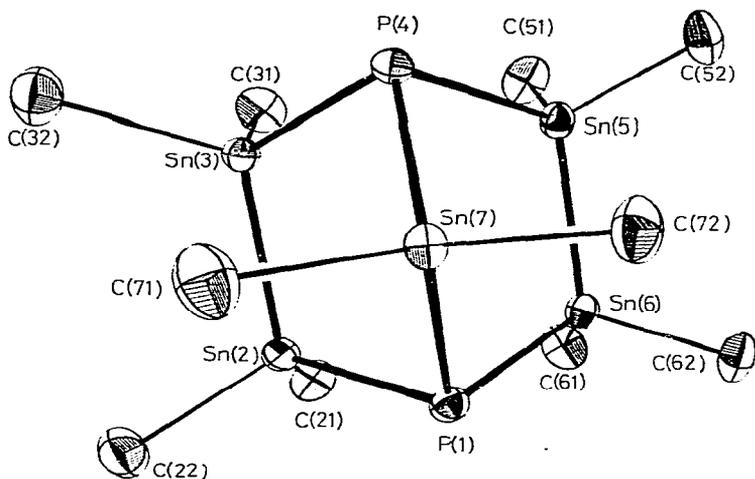


Fig. 1. Molekülzeichnung aus der Röntgenstrukturanalyse von Pentakis(dimethylzinn)diphosphid (2,2,3,3,5,5,6,6,7,7-Decamethyl-1 λ^3 ,4 λ^3 -diphospha-2,3,5,6,7-pentastanna[2.2.1]bicycloheptan) mit Positionsnummerierung.

der Bindungslängen ideale C_{2v} -symmetrie. Tabelle 1 gibt Werte für Atomabstände und Bindungswinkel an.

Die von 0° signifikant abweichenden Torsionswinkel sind in II gegenüber den entsprechenden Winkeln in Norbornan abgeflacht. Im Fünfringteil betragen sie $0.1(3)$ ($P-Sn-Sn-P$), $26.5(1)$ ($Sn-Sn-P-Sn(7)$) und $51.2(1)^\circ$ ($Sn-P-Sn-P$), die Werte für Norbornan [9] sind 0 , 35 und 55° . Der Sechsringteil benötigt zur Charakterisierung einen zusätzlichen Torsionswinkel ($Sn-Sn-P-Sn(5)$) = $68.1(1)^\circ$, der 4° kleiner als in Norbornan ausfällt [9].

Das PMR-Spektrum (90 MHz, CD_2Cl_2 -Lösung) zeigt für drei Typen von Methylgruppen diskrete Signale, die durch Spin-Spin-Kopplung mit ^{31}P in zwei Dubletts und ein Triplett aufgespalten werden und aufgrund der Kopplung mit den Kernen $^{117/119}Sn$ Teilintensität in Trabanten abgeben. Das PMR-

TABELLE 1

BINDUNGSLÄNGEN UND EINIGE BINDUNGSWINKEL IN II (Positionsnummerierung wie in Fig. 1)

Atome (Pos. Nr.)	Symmetrieäquival. Pos.	Wert/pm bzw. $^\circ$
P(1)—Sn(2)	P(1)—Sn(6), P(4)—Sn(3), P(4)—Sn(5)	251.2(1)
P(1)—Sn(7)	P(4)—Sn(7)	253.3(1)
Sn(2)—Sn(3)	Sn(5)—Sn(6)	279.0(1)
Sn(2)—C(21)	Sn(3)—C(31), Sn(5)—C(51), Sn(6)—C(61)	215(1)
Sn(2)—C(22)	Sn(3)—C(32), Sn(5)—C(52), Sn(6)—C(62)	215(1)
Sn(7)—C(71)	Sn(7)—C(72)	214.9(4)
Sn(6)—P(1)—Sn(2)	Sn(2)—P(4)—Sn(5)	102.2(1)
P(1)—Sn(2)—Sn(3)	Sn(2)—Sn(3)—P(4), P(4)—Sn(5)—Sn(6), Sn(5)—Sn(6)—P(1)	106.8(1)
P(1)—Sn(7)—P(4)		113.6(1)
Sn(7)—P(1)—Sn(2)	Sn(7)—P(1)—Sn(6), Sn(7)—P(4)—Sn(3), Sn(7)—P(4)—Sn(5)	93.7(1)
C(21)—Sn(2)—C(22)	C(31)—Sn(3)—C(32), C(51)—Sn(5)—C(52), C(61)—Sn(6)—C(62)	107.3(2)
C(71)—Sn(7)—C(72)		111.7(2)

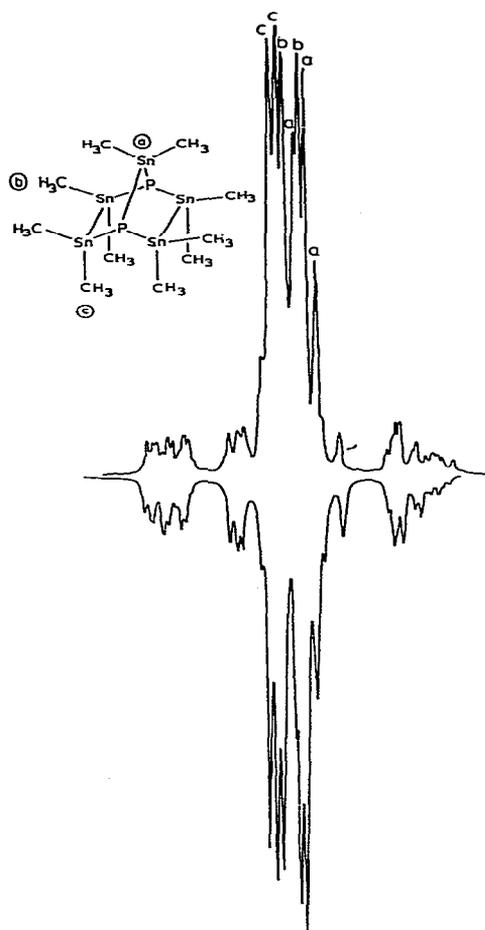


Fig. 2. PMR-Spektrum (90 MHz, CD_2Cl_2 -Lösung) von Pentakis(dimethylzinn)diphosphid und Vergleich mit dem simulierten Spektrum (unten).

Spektrum, vgl. Fig. 2, lässt sich vollständig durch die Parameter der Tab. 2 beschreiben.

Die Simulation des gesamten ^1H -Spektrums, vgl. Fig. 2 und experimentellen

TABELLE 2

PMR-PARAMETER VON PENTAKIS(DIMETHYLZINN)DIPHOSPHID (90 MHz, gesättigte CD_2Cl_2 -Lösung, T 300 K, Positionsnummerierung wie in Fig. 1)

Parameter	Pos. 7	Pos. 21	Pos. 22 ^a
δ (rel. TMS) (ppm)	0.39 t	0.46 d	0.42 d
$^3J(\text{PSnCH})$ (Hz)	2.1	1.5	3.3
$^2J(^{119}\text{SnCH})$ (Hz)	49.7	47.4	45.4
$^2J(^{117}\text{SnCH})$ (Hz)	47.6	45.4	43.4
$^3J(^{117/119}\text{SnSnCH})$ (Hz)		15.2	15.5

^a Pos. 71 = 72; Pos. 21 = 31 = 51 = 61; Pos. 22 = 32 = 52 = 62.

Teil, ergibt Übereinstimmung mit dem Messergebnis.

Die relativ grössten Änderungen sind im Satz der Kopplungskonstanten 3J -(PSnCH) zu verzeichnen; entsprechendes gilt ebenso für die Messgrössen 2J -(PSnC) aus ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, die in der Reihenfolge Pos. 7, 21 und 22 8.4, 10.3 und 5.9 Hz betragen.

Aufgrund der Sn—P—Sn-Winkel von 94, 94 und 102° ist anzunehmen, dass die Sn—P-Bindung grösstenteils von $3p$ -Orbitalen seitens des Phosphors gebildet wird. Dies entspricht den Aussagen von Fluck die Verbindungen $(\text{R}_3\text{M})_3\text{P}$, $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ und Sn , betreffend [10]. Andererseits muss die deutliche Abweichung von 90° als Beimischung von s -Charakter gesehen werden, so dass das nichtbindende Orbital am Phosphoratom seinen reinen s -Charakter verliert und sterisch wirksam wird. Sein Stellungseinfluss auf die Kopplungen ist in Fig. 3 als Abhängigkeit der Messgrössen 3J (PSnCH) und 2J (PSnC) von den Torsionswinkeln zwischen dem nichtbindenden Orbital und den gekoppelten Gruppen (Kernen) dargestellt.

Der Wert der chemischen Verschiebung, -291 ppm (Hochfeld rel. 85% H_3PO_4), der beiden chemisch äquivalenten ${}^{31}\text{P}$ -Kerne in II lässt sich durch die Methode von Van Wazer und Letcher [11] mit den Elektronegativitätswerten von 1.95 und 2.00 für die Dimethylzinnguppen in Pos. 2/6 bzw. Pos. 7 und den Winkeln von 118.4 bzw. 125.0° gegenüber dem nichtbindenden Orbital reproduzieren. Das bedeutet, dass nur mit verschwindend geringer Besetzung der $3d$ -Orbitale gerechnet werden darf. Ebenso unwahrscheinlich ist eine $(p-d)$ - π -Rückbindung unter Benutzung der $5d$ -Orbitale am Sn-Atom, da alle Winkel im Koordinationspolyeder um Sn bis auf $\pm 4^\circ$ Tetraederwinkel sind, vgl. dazu auch [12].

Das ${}^{31}\text{P}$ -Spektrum (32.4 MHz, CD_2Cl_2 -Lösung) zeigt mit den ${}^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten die Überlagerung der A-Hälften der Einzelsysteme A_2X , $\text{AA}'\text{Y}$ und

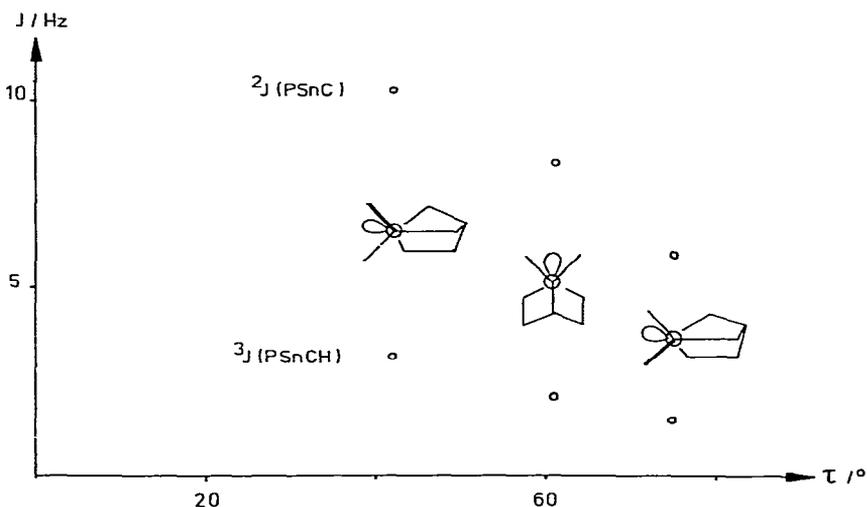


Fig. 3. Gegenüberstellung der Kopplungskonstanten 3J (PSnCH) und 2J (PSnC) mit dem Torsionswinkel τ zwischen dem nichtbindendem Orbital am Phosphoratom und den koppelnden Gruppen (Kernen).

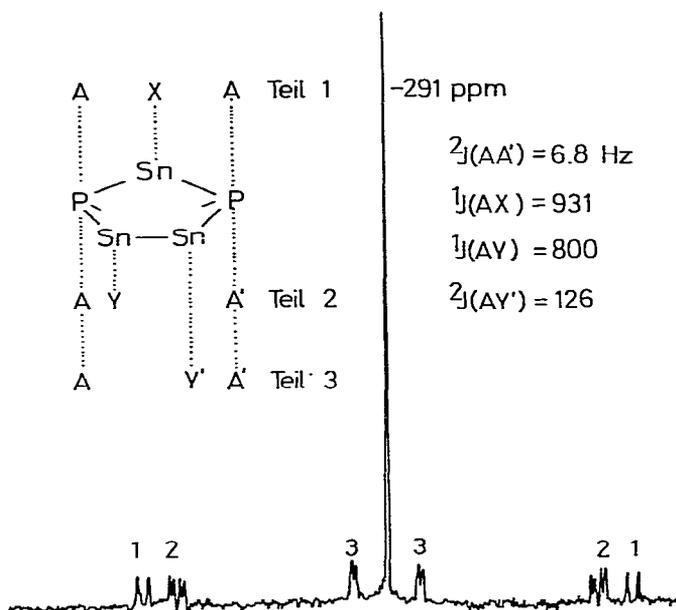


Fig. 4. ^{31}P -NMR-Spektrum (32.4 MHz, CD_2Cl_2 -Lösung) von Pentakis(dimethylzinn)diphosphid, NMR-Parameter und Erklärung der Spinteilsysteme für ^{119}Sn .

$\text{AA}'\text{Y}'$ ($\text{A} = ^{31}\text{P}$ und $\text{X}, \text{Y} = ^{117}\text{Sn}$ oder ^{119}Sn). Fig. 4 stellt das ^{31}P -NMR-Spektrum und die ^{119}Sn - ^{31}P -Spinsysteme vor.

Bezüglich der Sn-Kerne im Sechsringteil sind die beiden Phosphorkerne magnetisch nichtäquivalent, so dass die P—P-Kopplung durch Verdopplung der betreffenden Satellitenlinien sichtbar wird. Es ist anzunehmen, dass diese Kopplung nicht direkt über den Raum erfolgt, sondern über die P—Sn(7)—P-Bindungen, da der nichtbindende P—P-Abstand mit 424 pm die Summe der Van-der-Waals-Radien übersteigt.

Experimentelles

Die Darstellung und Röntgenstrukturanalyse sind in Ref. 8 beschrieben. Elementaranalytische Daten: C, 14.8; H, 3.55; P, 7.73; Sn, 74.1. $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{Sn}_5$ ber.: C, 14.91; H, 3.75; P, 7.69; Sn, 73.7%. Die Kernresonanzspektren wurden an den Geräten WH90 (Bruker) und FT 80A (Varian) im PFT-Mode in CD_2Cl_2 unter Ar aufgenommen.

Die Simulation der Spektren erfolgte für ^1H in 11, für ^{31}P in 6 Teilspektren. Die Zerlegung in Teilspinsysteme ist zulässig, da die Wahrscheinlichkeit, in der Molekel mehrere ^{117}Sn - oder ^{119}Sn -Kerne anzutreffen, kleiner 1% ist. Die 11 Teilspektren für ^1H sind: $(\text{CH}_3)_2^{117}\text{Sn}(7)\text{P}_2$, $(\text{CH}_3)_2^{119}\text{Sn}(7)\text{P}_2$, $\text{CH}_3(21)^{117}\text{SnP}(1)$, $\text{CH}_3(21)^{119}\text{SnP}(1)$, $\text{CH}_3(22)^{117}\text{SnP}(1)$, $\text{CH}_3(22)^{119}\text{SnP}(1)$, $\text{CH}_3(21)\text{Sn}^{117/119}\text{Sn}(3)\text{-P}(1)$, $\text{CH}_3(22)\text{Sn}^{117/119}\text{Sn}(3)\text{P}(1)$, $(\text{CH}_3)_2\text{SnP}_2$, $\text{CH}_3(21)\text{SnP}(1)$ und $\text{CH}_3(22)\text{SnP}(1)$. Das jeweils berücksichtigte Sn-Isotop ist durch die Angabe der Massenzahl gekennzeichnet. Für das ^{31}P -Spektrum sind die Einzelspinsysteme in Fig. 4 eingezeichnet.

Das hochfrequente IR-Spektrum von II zeigt folgende Banden: 2980w, 2910m, 1380w, 1180(sh), 1177s, 1171s, 1162(sh), 775(sh), 745vs.

Danksagung

Der Fa. CIBA GEIGY (Marienberg) danke ich für kostenlose Überlassung von Dimethyldichlorstannan. Den Herren Dr. Wirthlin, Dr. Welti und F. Linnemann (Varian) danke ich für die Aufnahme von ^{31}P -Spektren.

Referenzen

- 1 B. Mathiasch, *J. Organometal. Chem.*, 122 (1976) 345.
- 2 B. Mathiasch, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 432 (1977) 269.
- 3 A. Blecher und B. Mathiasch, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 246.
- 4 G.J.M. Van der Kerk in *Organotin Compounds: New Chemistry and Applications*, *Advan. Chem. Ser.*, 157, Amer. Chem. Soc., Washington, 1976.
- 5 H. Schumann, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 970.
- 6 W.P. Neumann, J. Pedain und R. Sommer, *Liebigs Ann.*, 694 (1966) 9.
- 7 B. Mathiasch, in *Vorbereitung*.
- 8 vgl. B. Mathiasch und M. Dräger, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 814.
- 9 C. Altona in *Conformational Analysis*, Academic Press, New York, 1971.
- 10 E. Fluck, H. Bürger und U. Götze, *Z. Naturforsch. B* 22 (1967) 912.
- 11 J.H. Letcher und J.R. Van Wazer in *Topics in Phosphorus Chemistry*, vol. 5, Interscience, New York, 1967.
- 12 H. Schumann, P. Schwarz und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2900.