

Journal of Organometallic Chemistry, 190 (1980) 53–63
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DIORGANOSTYRYLZINNDIORGANOPHOSPHINE UND IHRE TRICARBONYLNICKEL-KOMPLEXE

H. SCHUMANN *, G. RODEWALD,

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

J.L. LEFFERTS und J.J. ZUCKERMAN

Department of Chemistry, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma 73 019 (U.S.A.)

(Eingegangen den 2. Oktober 1979)

Summary

Diorganostyryltin chlorides $R_2\text{StySnCl}$ ($R = C_4H_9, p\text{-CH}_3C_6H_4, R_2 = (CH_2)_5$) react with trimethylsilyl di-*t*-butylphosphine or trimethylsilyl diphenylphosphine to form trimethylchlorosilane and the corresponding diorganostyryltin-diorganophosphines, which can be separated and characterized by IR, NMR, Mössbauer and mass spectroscopy. With $Ni(CO)_4$ the tin-phosphorus derivatives give diorganostyryltin diorganophosphinetricarbonylnickel complexes.

Zusammenfassung

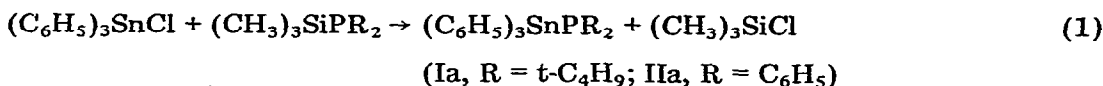
Diorganostyrylzinnchloride $R_2\text{StySnCl}$ ($R = C_4H_9, p\text{-CH}_3C_6H_4, R_2 = (CH_2)_5$) reagieren mit Trimethylsilyl-di-*t*-butylphosphin oder Trimethylsilyl-diphenylphosphin unter Bildung von Trimethylchlorsilan und der entsprechenden Diorganostyrylzinn-diorganophosphine, die isoliert und durch IR, NMR, Mössbauer und Massenspektren charakterisiert werden. Die neuen Phosphine bilden mit Nickel-tetracarbonyl Diorganostyrylzinn-diorganophosphin-tricarbonylnickel-Komplexe.

Mit Diphenylphosphingruppen beladenes Polystyrol wird vielfach als Ausgangsmaterial zur Erzeugung von "Hybridkatalysatoren" herangezogen, da katalytisch aktive Übergangsmetallkomplexe die am Polystyrol gebundenen Diphenylphosphingruppen in ihre Ligandensphäre aufnehmen können [1]. Die Bindung der Katalysatoren auf den organischen Träger ist aber in der Regel nicht sehr fest, was die Wirksamkeit dieser Hybridkatalysatoren stark einschränkt. Da die Qualität dieser Katalysatorfixierung im wesentlichen von der

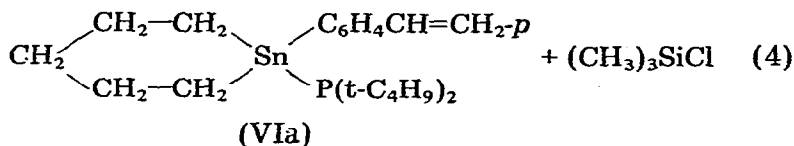
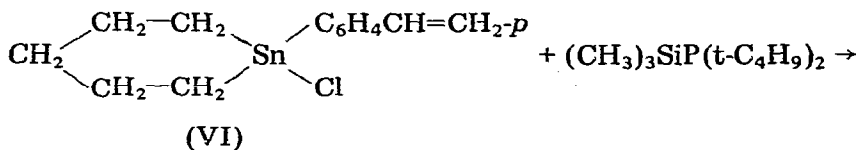
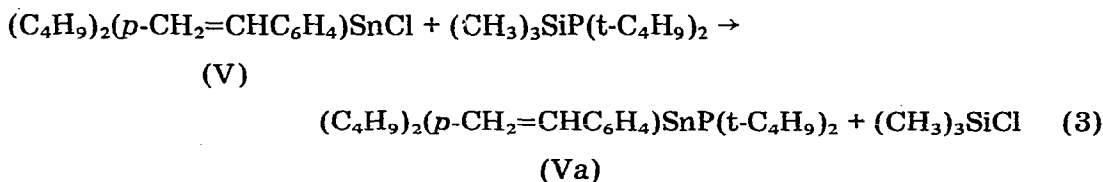
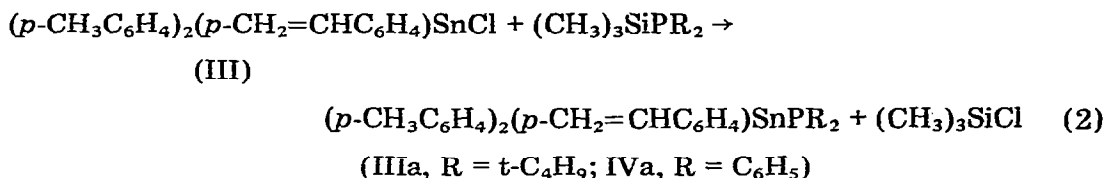
Stärke der Bindung der polymeren Phosphinliganden an das Übergangsmetall abhängt, erschien es uns interessant, Organozinnphosphine darzustellen, von denen bekannt ist, dass sie sehr stabile Tricarbonylnickel-Komplexe bilden [2], die *para*-Styrylgruppen am Zinn besitzen und somit in neuartige polymere Träger übergeführt werden können, die Organozinnphosphine als koordinierende Gruppen enthalten.

Darstellung und Eigenschaften monomerer Diorganostyrylzinnphosphine

Triphenylzinnchlorid (I) reagiert bei Zimmertemperatur in Toluol mit Trimethylsilyl-di-*t*-butylphosphin und mit Trimethylsilyl-diphenylphosphin glatt unter Bildung von Triphenylstannyl-di-*t*-butylphosphin (Ia) bzw. Triphenylstannyl-diphenylphosphin (IIa) [3] in Ausbeuten von 58 bzw. 75%.



Die milden Bedingungen dieses Syntheseweges erlauben es beim Einsatz der leicht polymerisierbaren Diorganostyrylzinnchloride III und V sowie von 1-Chlor-1-styryl-1-stannacyclohexan (VI) in nahezu quantitativen Ausbeuten die entsprechenden Di-*t*-butylphosphin-Derivate IIIa–VIa zu erhalten. Beim Anlegen von Vacuum lässt sich das gebildete Trimethylchlorsilan zusammen mit dem Lösungsmittel abdestillieren und in einer Kühlfalle auffangen. Polymerisation und Polyaddition werden unter diesen Bedingungen weitgehend unterdrückt, so dass auf Reinigung der extrem temperaturempfindlichen Substanzen im allgemeinen verzichtet werden kann.

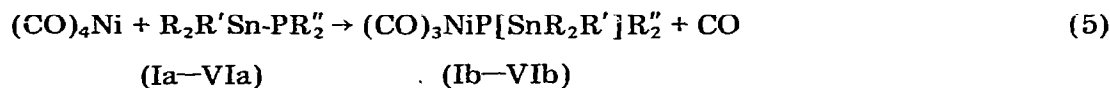


Ia, IIa und IIIa sind farblose Festkörper, die sich durch Umkristallisation aus Benzin 80/110 reinigen lassen. IVa, Va und VIa sind viskose Flüssigkeiten, die beim geringfügigen Erwärmen sofort polymerisieren. IIIa und IVa sind nicht rein isolierbar. Bedingt durch die leichte Beweglichkeit der Tolylysubstituenten am Zinn tritt Symmetrisierung ein. Die NMR-Spektren von IIIa zeigen, dass alle 4 möglichen Verbindungen, $\text{Sty}_3\text{SnP}(t\text{-Bu})_2$, $\text{Tol}(\text{Sty})_2\text{SnP}(t\text{-Bu})_2$, $(\text{Tol})_2(\text{Sty})\text{-SnP}(t\text{-Bu})_2$ (IIIa) und $(\text{Tol})_3\text{SnP}(t\text{-Bu})_2$ in der Lösung vertreten sind. Sie lassen sich spektroskopisch nachweisen, eine Trennung gelingt jedoch nicht.

Alle Verbindungen werden von protonenaktiven Substanzen zersetzt unter Bildung von Diphenyl- bzw. Di-*t*-butylphosphin.

Darstellung und Eigenschaften von Tricarbonyl-diorganostyrylzinn-diorganophosphin-nickel-Komplexen

Durch Umsetzung von Tetracarbonylnickel mit Triphenylstannyldi-*t*-butylphosphin (Ia), Triphenylstannyl-diphenylphosphin (IIa), Di-*p*-tolylstyrylstannyl-di-*t*-butylphosphin (IIIa), Di-*p*-tolylstyrylstannyl-diphenylphosphin (IVa), Dibutylstyrylstannyl-di-*t*-butylphosphin (Va) und von 1-Styryl-1-di-*t*-butylphosphino-1-stannacyclohexan (VIa) in Pentan oder Toluol bei -78°C und Aufwärmen auf 0°C im Falle von IVa bzw. auf Raumtemperatur wird eine CO-Gruppe der Ausgangsverbindung durch das Phosphin ersetzt:



	$\text{R}_2\text{R}'\text{Sn}$	PR''
Ia/b	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$	$\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$
IIa/b	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
IIIa/b	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2(p\text{-CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4)\text{Sn}$	$\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$
IVa/b	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2(p\text{-CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4)\text{Sn}$	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
Va/b	$(\text{C}_6\text{H}_9)_2(p\text{-CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4)\text{Sn}$	$\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$
VIa/b	$(\text{CH}_2)_5(p\text{-CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4)\text{Sn}$	$\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$

Ib, IIb, IIIb und IVb erhält man in nahezu quantitativen Rohausbeuten in Form farbloser Kristalle, die aber primär durch Verunreinigungen rosa gefärbt sind, und von denen nur Ib, IIb und IIIb durch Umkristallisieren aus Pentan/Benzol/Toluol gereinigt werden können; IVb zeigt bereits ab 0°C Polymerisationserscheinungen. Vb und VIb werden als hellgelbe viskose Flüssigkeiten gewonnen, die nicht zur Kristallisation zu bringen sind. Bis auf IVb sind die Komplexe in Substanz stabil bis 90°C ; in Lösung zeigen sie aber bereits ab ca. 40°C Neigung zur Polymerisation. Die Verbindungen sind im Vergleich zu den freien Phosphinen Ia bis VIa alle erheblich beständiger gegen Luftsauerstoff.

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der Verbindungen Ia–VIa und der Komplexe Ib–VIb wurden in Nujolsuspension bzw. als KBr-Presslinge ($250\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), die

TABELLE 1

$\nu(\text{C}=\text{C})$ UND $\nu(\text{SnP})$ DER ORGANOZINNPAPHOSPHINE Ia–VIa^a IN cm^{-1} (st = stark, m = mittel, s = schwach, in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{C})$		$\nu(\text{SnP})$	
	IR	Raman	IR	Raman
Ia	—	—	385 m	370 (0)
IIa	—	—	350 s	354 (3)
IIIa	1630 m	1632 (4)	?	374 (2)
IVa	1625 m	1625 (7)	355 s	350 (3)
Va	1625 st	1630 (10)	390 s	375 (1)
VIa	1625 m	1628 (10)	335 m	371 (1)

^a Perkin–Elmer 325 in Nujol (Va und VIa), bzw. in KBr, Raman-Spektrometer Cary 82, Krypton-Laser 647.1 nm.

Raman-Spektren in Substanz aufgenommen. Zusätzlich wurde der Bereich der CO-Valenzschwingungen in Pentanlösung vermessen. Neben den zahlreichen Schwingungen der Phenyl- und Alkylgruppen, die in diesem Zusammenhang nicht interessieren, zeigen auch die in Tabelle 1 aufgeführten $\nu(\text{C}=\text{C})$ und $\nu(\text{SnP})$ innerhalb der Fehlergrenzen weitgehende Lagekonstanz. Das gleiche gilt für die in Tabelle 2 aufgeführten $\nu(\text{CO})$ der Komplexe, wobei zu berücksichtigen ist, dass auf Grund von Symmetrierniedrigung durch die sperrigen Liganden mehr als die theoretisch geforderten 2 CO-Valenzschwingungen (für C_{3v}) gefunden werden, was im Einklang mit früheren Erfahrungen an analogen Komplexen steht [2].

Die ¹H-NMR-Spektren wurden in C_6D_6 mit etwas TMS als internem Standard aufgenommen (Tabelle 3–5). Die zusätzlichen Signale bei δ 7.30 ppm (IIa) und 7.33 ppm (Ia) sprechen für eine Wechselwirkung der *meta*-Protonen am Phenylring mit dem freien Elektronenpaar am Phosphor in diesen Verbindungen. Die Spektren der *t*-Butylphosphin-Derivate Ia, IIIa, Va und VIa zeigen eine Aufspaltung bzw. Verbreiterung der *t*-Butylsignale, was auch hier auf eine gehinderte

TABELLE 2

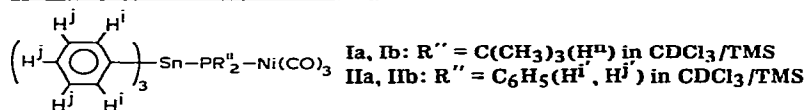
$\nu(\text{CO})$ DER KOMPLEXE Ib–VIb^a IN cm^{-1} (IR in Pentan, Raman in Substanz)

Verbindung	$\nu(\text{CO})$			
Ib	IR 2060 st, 2045 st, RE 2056 (0),	1994 (4),	1985 st, 1984 (1),	1950 s 1972 (1)
IIb	IR 2070 st, 2045 st, RE 2046 (0),	1997 (2),	1995 st 1989 (2)	
IIIb	IR 2055 st, 2045 m, RE 2067 (3),	1998 (5),	1985 st, 1993 (3)	1950 s 1982 (8)
IVb	IR 2035 st, 2045 m, RE wegen Fluoreszenz der Probe nicht möglich		1995 st	
Vb	IR 2060 st, 2045 s, RE 2062 (2),		1985 st, 1978 (2)	1950 s
VIb	IR 2060 st, 2045 s, RE 2056 (5),		1985 st, 1976 (8)	1950 s

^a Perkin–Elmer 457 in Pentan, Raman-Spektrometer Cary 82 mit Krypton Laser 647.1 nm.

TABELLE 3

¹H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN Ia, Ib, IIa UND IIb (Varian XL 100-15 (100 MHz), Bruker WH 270 (270 MHz), δ in ppm, J in Hz).



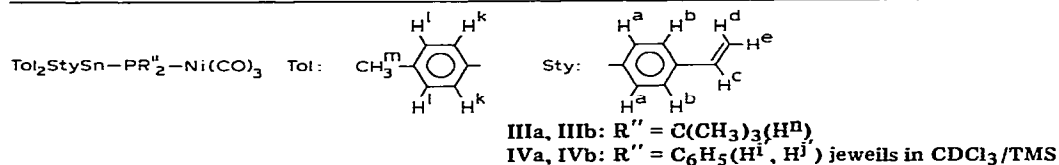
	Ia			Ib			IIa		IIb δ
	δ	J ₃	J ₂ ^a	δ	J ₃	J ₂	δ	J ₂	
H ⁱ	7.69m	—	57	7.69m	—	52	7.67m	58	7.47
H ^{i'}	—	—	—	—	—	—	7.57m	—	
H ^j	7.47m	—	—	7.36m	—	—	7.45m	—	
	7.30m	—	—	—	—	—	7.30m	—	7.30
H ^{j'}	—	—	—	—	—	—	7.41m	—	
H ⁿ	1.30d	12	—	1.43d	14.3	—	—	—	—
	1.23d	12	—	1.34d ^b	14.3	—	—	—	—
	1.21d	12	—	1.28d ^b	14.0	—	—	—	—

^a J₂ = ³J(HCCSn), J₃ = ³J(HCCP). ^b Die Signale haben nur sehr geringe Intensität.

Rotation und damit auf eine Nichtäquivalenz der Methylprotonen der t-Butylgruppen hinweist. Das Spektrum von IVa ist wenig strukturiert. Die Signale für die Vinylprotonen sind nur sehr schwach zu erkennen. Die chemischen Ver-

TABELLE 4

¹H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN IIIa, IIIb, IVa UND IVb (Varian XL 100-15 (100 MHz), Bruker WH 270 (270 MHz), δ in ppm, J in Hz)



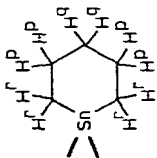
	IIIa			IIIb				IVa ^b		IVb ^d
	δ	J ₁	J ₂ ^a	δ	J ₁	J ₃	J ₂	δ	J ₁	δ
H ^a	7.87d	7.5	44	7.65	8	—	45	7.63d	7.5	7.45m ^e
H ^b	7.28dd	7.5; 1.5	—	7.40d	8	—	—	7.23d	7.5	7.22m ^e
H ^c	6.56dd	18; 11	—	6.70dd	18; 11	—	—	6.66dd	18; 11	—
H ^d	5.63dd	18; 1	—	5.79d	18	—	—	5.74d	18	—
H ^e	5.07d	11	—	5.27d	11	—	—	5.22d	11	—
H ^{i'}	—	—	—	—	—	—	—	7.55m	—	7.45m ^e
H ^{j'}	—	—	—	—	—	—	—	7.42m	—	7.22m ^e
H ^k	7.85d	7.5	44	7.56d	8	—	46	7.55d	7.5	—
H ^l	7.09dd	7.5; 1.5	—	7.18d	8	—	—	7.08d	7.5	—
H ^m	2.09s	—	—	2.35s	—	—	—	2.31s	—	—
								2.36s	—	—
H ⁿ	1.38d	12	—	1.34 ^c	—	14.3	—	—	—	—
	1.37d	12	—	—	—	—	—	—	—	—
	1.36d	12	—	—	—	—	—	—	—	—
	1.18d	11.2	—	—	—	—	—	—	—	—

^a J₁ = ³J(HCCCH), J₂ = ³J(HCCSn), J₃ = ³J(HCCP). ^b Zersetzung während der Messung. ^c Die Signalgruppen sind wegen zu geringer Intensität nicht aufgespalten. ^d in CD₂Cl₂ bei -32°C. ^e Das Signal ist leicht gespalten.

TABELLE 6

¹H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN V_a, V_b, V_{1a} UND V_{1b} (Varian XL 100-15 (100 MHz), Brucker WH 270 (270 MHz), δ in ppm, J in Hz)

V_a, V_b: (C₄H₉)₂(Sty)Sn-P(t-C₄H₉)₂-Ni(CO)₃ in CDCl₃/TMS V_{1a}, V_{1b}: (CH₂)₅(Sty)Sn-P(t-C₄H₉)₂-Ni(CO)₃ in CDCl₃/TMS



V _a	V _b						V _{1a}						V _{1b}						
	δ	J ₁	J ₃	J ₂ ^a	δ		J ₁	J ₃	J ₂	δ		J ₁	J ₃	J ₂	δ		J ₁	J ₃	J ₂
H ^a	7.63d	8	—	39	7.57d	—	8	—	42	7.57d	—	8	—	41	7.54d	—	8	—	42
H ^b	7.30d	8	—	—	7.27d	—	8	—	—	7.35d	—	8	—	—	7.35d	—	8	—	—
H ^c	6.59dd	18;11	—	—	6.53dd	—	18;11	—	—	6.07dd	—	18;11	—	—	6.67dd	—	18;11	—	—
H ^d	5.64dd	18;1	—	—	5.61d	—	18	—	—	5.73dd	—	18;1	—	—	5.75dd	—	18;1	—	—
H ^e	5.08dd	11;1	—	—	5.06dd	—	11	—	—	5.18dd	—	11;1	—	—	5.21d	—	11	—	—
H ^f	1.68m	7,5	—	—	1.61m	—	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ^g	1.41m	7,5	—	—	1.51m	—	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ^h	0.91tr	7,5	—	—	1.35m	—	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ⁱ	—	—	—	—	0.87tr	—	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ⁿ	1.31d	—	11,5	—	1.18d	—	—	14,0	—	1.27d	—	—	11	—	1.24d ^b	—	—	14,0	—
H ^p	1.17d	—	11,0	—	1.01d ^b	—	—	14,0	—	1.18	—	—	11	—	1.21d ^b	—	—	13,5	—
H ^q	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.06 ^c	—	—	—	—	2.15 ^c	—	—	—	—
H ^r	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.61 ^c	—	—	—	—	1.61 ^c	—	—	—	—
H ^s	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.44 ^c	—	—	—	—	1.43 ^c	—	—	—	—

^a J₁ = ³J(HCCH), J₂ = ³J(HCCSn), J₃ = ³J(HCCP), ^b Die Signale haben nur sehr geringe Intensität, ^c Signale sehr schwach und nicht aufgespalten.

schiebungen der Protonen des Stannacyclohexanringes in VIa sind selbst bei 270 MHz nur mit Mühe wegen ihrer geringen Intensität anzugeben. Die Signale der Tricarbonylnickelkomplexe Ib–VIb unterscheiden sich nur wenig von denen der freien Phosphine. Die Auflösung ist jedoch durch Überlagerung und geringe Intensitäten der Signale nicht immer ausreichend. Deutlich zeigt sich die Komplexierung des Phosphors in der Zunahme der Kopplungskonstanten $^3J(\text{HCCP})$ um ca. 2 Hz.

Einen deutlichen Aufschluss über die Bindungsverhältnisse zwischen Phosphor und Zinn erhält man durch die Interpretation der ^{31}P -NMR-Spektren (Tabelle 6). Das Auftreten der $^{117/119}\text{Sn}$ – ^{31}P -Satelliten-Signale mit Kopplungskonstanten zwischen 500 und 1000 Hz beweist das Vorliegen einer Zinn–Phosphor-Bindung. Die Resonanzsignale der Diphenylphosphin-Derivate IIa und IVa liegen um –50 ppm, die der *t*-Butylphosphin-Derivate Ia, IIIa, Va und VIa zwischen 20 und 30 ppm. Die Signale der Tricarbonylnickel-Komplexe Ia–VIa sind um ca. 20 bis 30 ppm nach niedrigerem Feld verschoben und auch die Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}^{117/119}\text{Sn})$ zeigen eine für die Komplexierung charakteristische Verringerung. Im Spektrum von IIIa und IIIb findet man jeweils vier nahezu äquidistante Signale, die sich den vier durch Ligandenaustausch entstandenen Verbindungen $(\text{ToI})_3\text{SnP}(\text{t-Bu})_2$ δ 28.7 ppm, rel. Intensität 1.0 bzw. $(\text{ToI})_3\text{SnP}(\text{t-Bu})_2\text{Ni}(\text{CO})_3$ δ 54.0 ppm; $(\text{ToI})_2(\text{Sty})\text{SnP}(\text{t-Bu})_2$ δ 28.8 ppm, rel. Intensität 3.6, bzw. $(\text{ToI})_2(\text{Sty})\text{SnP}(\text{t-Bu})_2\text{Ni}(\text{CO})_3$ δ 53.3 ppm; $(\text{ToI})(\text{Sty})_2\text{SnP}(\text{t-Bu})_2$ δ 27.0 ppm, rel. Intensität 2.4 bzw. $(\text{ToI})(\text{Sty})_2\text{SnP}(\text{t-Bu})_2\text{Ni}(\text{CO})_3$ δ 52.5 ppm; und $(\text{Sty})_3\text{SnP}(\text{t-Bu})_2$ δ 26.3 rel. Intensität 1.5 bzw. $(\text{Sty})_3\text{SnP}(\text{t-Bu})_2\text{Ni}(\text{CO})_3$ δ 51,9 ppm zuordnen lassen.

Die in C_6D_6 aufgenommenen ^{119}Sn -NMR-Spektren bestätigen diese Ergebnisse. Die Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})$ stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen aus den ^{31}P -NMR-Spektren entnommenen überein. Für IIIa,

TABELLE 6

^{31}P - UND ^{119}Sn -NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN Ia–VIa UND Ib–VIb (Bruker SXP 4-100 (40.481 MHz für ^{31}P und 37.272 MHz für ^{119}Sn) δ in ppm gegen 85% H_3PO_4 bzw. $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, J in Hz).

	$\delta(^{31}\text{P})$	J_4	J_5	$J_5-J_4^a$	$\delta(^{119}\text{Sn})$	J_6	J_6-J_5
Ia	29.4	871.6	913.1	41.5	–133.2	911.1	–2.0
Ib	55.0	224	235	11	–143.8	238.2	3.2
IIa	–56.2	682.4	716.2	33.8	–121.8	726.5	10.3
IIb	–25.7	140	155	15	–146.8	157.8	2.8
IIIa	28.7		885.4				
	27.8		885.4				
	27.0		886.7				
	26.3		887.0				
IIIb	54.0		226.0				
	53.3		223.6				
	52.5		223.6				
	51.9		194.2				
IVa	–58.0	673.6	703.0	29.4			
Va	23.8	835.4	873.6	38.2	–71.7	830.0	–43.6
Vb	43.6	279.4	291.2	11.8	–73.9	317.4	26.2
VIa	25.3	843.8	884.9	41.1	–106.3	893.3	8.4
VIb	42.7	259.6	278.3	18.7	–100.5	268.6	–9.7

$^a J_4 = ^1J(^{31}\text{P}^{117}\text{Sn})$, $J_5 = ^1J(^{31}\text{P}^{119}\text{Sn})$ aus dem ^{31}P -Spektrum, $J_6 = ^1J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})$ aus dem ^{119}Sn -Spektrum.

TABELLE 7
 ^{119}mSn -MÖSSBAUER-DATEN VON STYRYLZINN(IV)-DIORGANOPHOSPHINEN UND IHREN TRICARBONYLNICKEL-KOMPLEXEN BEI 77 K ^a

Verbindung	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	Literatur
$\text{Sn}(\text{Sty})_4$	1,18	0	1,62	4
$(\text{C}_6\text{H}_9)_2(\text{Sty})\text{SnCl}$	1,42 ± 0,02	3,30 ± 0,04	1,66 ± 0,02	4
$(\text{Tot})_2(\text{Sty})\text{SnCl}$	1,21 ± 0,02	2,78 ± 0,04	1,11 ± 0,02	4
$[(\text{CH}_2)_5]\text{Sn}(\text{Sty})\text{SnCl}$	1,46 ± 0,02	3,58 ± 0,04	1,20 ± 0,02	4
$(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1,34 ± 0,06	0,86 ± 0,12	0,86 ± 0,06	5
$(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$	1,36 ± 0,06	—	1,12 ± 0,06	5
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1,40 ± 0,02	0	1,16 ± 0,06	5
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnP}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$	1,42 ± 0,02	0	1,23 ± 0,06	diese Arbeit
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{Sty})\text{SnP}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$	1,33 ± 0,02	0	1,58 ± 0,02	diese Arbeit
$(\text{Tot})_2(\text{Sty})\text{SnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1,24 ± 0,02	0	1,40 ± 0,02	diese Arbeit ^b
$[(\text{CH}_2)_5]\text{Sn}(\text{Sty})\text{SnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1,36 ± 0,02	0	1,48 ± 0,02	diese Arbeit ^b
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2]_2$	1,47 ± 0,06	0	1,98 ± 0,02	diese Arbeit
$(\text{CH}_3)_2\text{ClSnP}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$	1,42 ± 0,06	2,41 ± 0,12	1,16 ± 0,02	6
$(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{Ni}(\text{CO})_3$	1,39 ± 0,06	0,97 ± 0,12	1,38 ± 0,06	6
$(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{Fe}(\text{CO})_4$	1,37	1,21	1,31 ± 0,06	5
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{CO})_3$	1,37 ± 0,02	0,93 ± 0,04	1,28 ± 0,06	7
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{Sty})\text{SnP}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{Ni}(\text{CO})_3$	1,45 ± 0,02	0,72 ± 0,04	1,06 ± 0,02	diese Arbeit
$(\text{Tot})_2(\text{Sty})\text{SnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{CO})_3$	1,45 ± 0,02	0,79 ± 0,04	1,31 ± 0,02	diese Arbeit
$(\text{Tot})_2(\text{Sty})\text{SnP}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{Ni}(\text{CO})_3$	1,29 ± 0,02	0	1,52 ± 0,02 ^c	diese Arbeit
$[(\text{CH}_2)_5]\text{Sn}(\text{Sty})\text{SnP}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{Ni}(\text{CO})_3$	1,33 ± 0,02	0	0,86 ± 0,02	diese Arbeit
			1,58 ± 0,02	diese Arbeit
			1,73 ± 0,02	diese Arbeit
			2,10 ± 0,02	diese Arbeit

^a Gemessen gegen eine $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ -Quelle (New England Nuclear Corp.), die auch als Standard in einem Ranger Engineering Mössbauer Spectrometer benutzt wurde. ^b in C_6D_6 . ^c Die Halbwertsbreiten wurden als gleich vorausgesetzt, um das Signal als Dublett interpretieren zu können.

IIIb und IVa konnten wegen der thermischen Empfindlichkeit dieser Verbindungen keine befriedigenden Spektren erhalten werden.

Vergleicht man die Resonanzlagen der Signale der Organozinnphosphine mit denen der entsprechenden Diorganodistyrylstannane [4], so zeigen beide eine fast gleiche chemische Verschiebung. Der schwache Elektronenentzug des *para*-Vinyl-Substituenten der Styrylgruppe bedingt also eine vergleichbare Elektronendichteverteilung wie die geringe Elektronegativitätsdifferenz zur Diorganophosphingruppe. Ob π -Effekte bei der chemischen Verschiebung des ^{119}Sn -Kernes eine Rolle spielen, konnte bis heute nicht eindeutig geklärt werden.

Die in den Mössbauer-Spektren von Organozinnphosphinen zu erwartenden Quadrupolaufspaltungen sind in der Regel nicht auflösbar oder nur sehr klein (Tabelle 7). Wie wir jedoch zeigen konnten, bewirkt die Koordination des Phosphoratoms in Organozinnphosphin-Metallcarbonylkomplexen auflösbare Aufspaltungen in der Grössenordnung zwischen 1.1 bis 1.3 mm/s [5]. Eine derartige Zunahme der QS-Werte ist auch bei der Bildung von Tricarbonylchrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexen mit Arylzinnliganden [8] und dem Addukt von Trimethylzinnaziridin mit BF_3 festzustellen [9]. In allen Fällen zeigt sich, dass die Grösse der Quadrupolaufspaltung mit zunehmender Polarität der Zinn-Phosphor-Bindung als Folge der Koordination zum Übergangsmetall zunimmt. Die elektronische Situation um das Zinnatom wird durch die höhere effektive Elektronegativität des koordinierenden Phosphoratoms in Sinne einer Vergrösserung des elektrischen Feldgradienten beeinflusst, was eine auflösbare Quadrupolaufspaltung zur Folge hat.

In den Massenspektren der Phosphine Ia, IIa, IIIa, Va und VIa zeigt sich der Molekülpeak mit sehr geringer Intensität, was auf Grund der leichten Spaltbarkeit der Zinn-Phosphor-Bindung zu erwarten ist. Bei IVa lässt sich jedoch kein Molpeak registrieren. Bei IIIa erscheinen erwartungsgemäss 4 Molpeaks bei m/e 574, 562, 550 und 538 für die vier möglichen Austauschprodukte.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältig von O_2 und H_2O befreitem Argon in unter Vacuum ausgeheizten Apparaturen durchgeführt.

*Triphenylstannyl-di-*t*-butylphosphin (Ia)*. 7.71 g (0.02 mol) Triphenylzinnchlorid werden in der zur Erzielung einer gesättigten klaren Lösung notwendigen Menge Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden 4.36 g (0.02 mol) Trimethylsilyldi-*t*-butylphosphin gelöst in etwas Toluol gegeben. Nach einer Stunde Rühren bei Zimmertemperatur wird das Toluol zusammen mit dem gebildeten Trimethylchlorsilan abdestilliert. Der Rückstand wird wiederholt unter leichtem Erwärmen in Pentan/Toluol gelöst und bei -78°C ausgefroren. Ausbeute: 5.76 g (58.2% d. Th.) weisse Kristalle. Schmp.: $82-84^\circ\text{C}$. Analysen: Gef.: C, 63.80; H, 6.54; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 497. $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{PSn}$, ber.: C, 63.04; H, 6.72%; Mol-Masse, 494.9.

Triphenylstannyl-diphenylphosphin (IIa). Analog Ia aus 7.71 g (0.02 mol) Triphenylzinnchlorid und 5.16 g (0.02 mol) Trimethylsilyldiphenylphosphin. Ausbeute: 8.02 g (74.9% d. Th.) schwachgelbe Kristalle. Schmp.: $124-126^\circ\text{C}$. Analysen: Gef.: C, 68.01; H, 5.12; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 525. $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{PSn}$, ber.: C, 67.33; H, 4.71%; Mol-Masse, 535.2.

Di-p-tolyl-p-styrylstannyl-di-t-butylphosphin (IIIa). Analog Ia aus 5.0 g (11.3 mmol) Di-*p*-tolyl-*p*-styrylzinnchlorid in wenig Äther und 2.47 g (11.3 mmol) Trimethylsilyldi-*t*-butylphosphin in wenig Toluol. Wegen der starken Neigung von IIIa zur Polymerisation muss auf eine Reinigung durch Umkristallisieren verzichtet werden. Ausbeute: 6.0 g (96% d. Th.) weisse Kristalle. IIIa polymerisiert vor dem Schmelzen. Analysen: Gef.: C, 65.62; H, 6.80; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 531. C₃₀H₃₉PSn, ber.: C, 65.60; H, 7.16%; Mol-Masse, 549.3.

Di-p-tolyl-p-styrylstannyl-diphenylphosphin (IVa). Analog IIIa aus 5.36 g (12.2 mmol) Di-*p*-tolyl-*p*-styrylzinnchlorid und 3.15 g (12.2 mmol) Trimethylsilyldiphenylphosphin. Ausbeute: 6.8 g (94% d. Th.) weisse Kristalle. Analysen: Gef.: C, 71.60; H, 5.42. C₃₄H₃₁PSn, ber.: C, 69.28; H, 5.31%.

Dibutyl-p-styrylzinn-di-t-butylphosphin (Va). Analog IIIa aus 4.9 g (13.3 mmol) Dibutyl-*p*-styrylzinnchlorid und 2.9 g (13.3 mmol) Trimethylsilyldi-*t*-butylphosphin. Ausbeute: 6 g (94% d. Th.) leicht gelbliche, nicht ohne Polymerisation zu destillierende Flüssigkeit. Analysen: Gef.: C, 59.56; H, 9.12. C₂₄H₄₃PSn, ber.: C, 59.88; H, 9.01%.

1-Di-t-butylphosphino-1-styryl-stannacyclohexan (VIa). Analog IIIa aus 2.9 g (8.8 mmol) 1-Chlor-1-styryl-stannacyclohexan und 1.92 g (8.8 mmol) Trimethylsilyldi-*t*-butylphosphin. Ausbeute: 3.5 g (91% d. Th.) einer hochviskosen Flüssigkeit. Analysen: Gef.: C, 56.68; H, 8.02. C₂₁H₃₅PSn, ber.: C, 57.68; H, 8.07%.

Triphenylstannyl-di-t-butylphosphin-tricarbonylnickel (Ib). 2.67 g (5.4 mmol) Ia werden in 50 ml Pentan gelöst und bei 0° C mit 1.6 ml (2.0 g, 12 mmol) Nickeltetracarbonyl versetzt. Unter leichtem Unterdruck erwärmt man auf Zimmertemperatur und verfolgt die entstehende Menge an CO mittels eines Gasometers. Nach Abspaltung der berechneten Menge CO wird dieses durch Überleiten von Argon ausgetrieben und das Lösungsmittel sowie überschüssiges Ni(CO)₄ im Vacuum abgezogen. Der Rückstand wird mehrmals aus Pentan oder Pentan/Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 2.7 g (78.5% d. Th.) schwach rosafarbene Kristalle. Schmp.: 104 bis 105° C unter Zersetzung. Analysen: Gef.: C, 54.72; H, 5.23; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 604. C₂₉H₃₃NiO₃PSn, ber.: C, 54.58; H, 5.22%; Mol-Masse, 637.7.

Triphenylstannyl-diphenylphosphin-tricarbonylnickel (IIb). Analog Ib aus 3.37 g (6.3 mmol) IIa und 1.6 ml (2.0 g, 12 mmol) Ni(CO)₄. Ausbeute: 1.7 g (40% d. Th.) schwach rosa Kristalle. Schmp.: 103–104° C unter Zersetzung. Analysen: Gef.: C, 60.30; H, 4.11. C₃₃H₂₅NiO₃PSn, ber.: C, 58.45; H, 3.72%. Die Kristalle enthalten Toluol, wie NMR-spektroskopisch festgestellt werden konnte, das nicht entfernt werden kann, ohne dass IIb polymerisiert.

Di-p-tolyl-styrylstannyl-di-t-butylphosphin-tricarbonylnickel (IIIb), *Di-p-tolyl-p-styrylstannyl-diphenylphosphin-tricarbonylnickel (IVb)*, *Dibutyl-p-styryl-di-t-butylphosphin-tricarbonylnickel (Vb)* und *1-Di-t-butylphosphino-1-styryl-stannacyclohexan-tricarbonylnickel (VIb)*. Analog Ib. Die Lösung der Liganden IIIa–VIa in Pentan muss jedoch auf –78° C abgekühlt werden. Nach Zugabe des Ni(CO)₄ wird auf Zimmertemperatur erwärmt. IVb darf nur bis 0° C erwärmt werden. IIIb und IVb entstehen als rosafarbene Kristalle, aber nur IIIb kann aus Pentan umkristallisiert werden. Vb und VIb sind hellgelbe, stark viskose Flüssigkeiten. Die Rohausbeuten sind nahezu quantitativ. IIIb: Zers.-P.:

95°C (vorher schon beginnende Polymerisation). Analysen: Gef.: C, 58.90; H, 5.91. $C_{33}H_3NiO_3PSn$ ber.: C, 57.25; H, 5.68%. IVb: Zers.-P.: 90°C (vorher schon beginnende Polymerisation). Analysen: Gef.: C, 61.80; H, 4.83. $C_{37}H_{31}NiO_3PSn$ ber.: C, 60.69; H, 4.27%. Vb: Zers.-P.: 110°C (vorher schon beginnende Polymerisation). Analysen: Gef.: C, 50.97; H, 7.01. $C_{27}H_{43}NiO_3PSn$ ber.: C, 51.95; H, 6.95%. VIb: Zers.-P.: 150°C (vorher schon beginnende Polymerisation), Analysen: gef.: C, 50.20; H, 6.52. $C_{24}H_{35}NiO_3PSn$ ber.: C, 49.69; H, 6.09%.

Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (H.S.) und dem Office of Naval Research (J.J.Z.) für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Wir danken ebenfalls der NATO Scientific Affairs Division für ein Stipendium. Die Untersuchungen wurden ausserdem durch Sondermittel im Rahmen der Partnerschaft zwischen der Technischen Universität Berlin und der University of Oklahoma gefördert.

Literatur

- 1 F.R. Hartley und P.N. Vezey, *Advan. Organometal. Chem.*, 15 (1977) 189.
- 2 H. Schumann, L. Rösch, H. Neumann und H.J. Kroth, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1630.
- 3 H. Schumann, P. Schwabe und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2900.
- 4 H. Schumann, G. Rodewald, U. Rodewald, J.L. Lefferts und J.J. Zuckerman, *J. Organometal. Chem.*, 187 (1980) 305.
- 5 H. Schumann, W.W. du Mont, H.J. Kroth, H. Neumann, P.J. Corvan und J.J. Zuckerman, *J. Organometal. Chem.*, 121 (1976) 321.
- 6 H. Schumann, W.W. du Mont, B. Wöbke, P.J. Corvan und J.J. Zuckerman, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) 187.
- 7 J. Ensling, P. Gütlisch und L. Rösch, *Z. Naturforsch. B*, 30 (1975) 850.
- 8 D.E. Fenton und J.J. Zuckerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6226; T.P. Foeth, P.G. Harrison, T.V. Long II, B.R. Willeford und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 522.
- 9 M.E. Bishop und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chim. Acta*, 19 (1976) L1.