

*Journal of Organometallic Chemistry*, 268 (1984) 125–133  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

**DARSTELLUNG UND SCHWINGUNGSSPEKTREN VON  
TRIMETHYLZINNDIORGANOTHIOPHOSPHINATEN  $\text{Me}_3\text{SnOSPR}'\text{R}''$  ( $\text{R}'\text{R}''$   
=  $\text{Me}_2$ ,  $\text{MePh}$ ,  $\text{Ph}_2$ ). DIE KRISTALLSTRUKTUR VON  $\text{Me}_3\text{SnOSPM}_2$**

ABDEL-FATTAH SHIHADA,

*College of Science U.A.E. University, P.O. Box 15551, Al-Ain (United Arab Emirates)*

IHSAN ABDEL-AMIR JASSIM,

*College of Science, University of Baghdad, Baghdad, Adamiya (Iraq)*

und FRANK WELLER\*

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Strasse, Lahnberge, 3550 Marburg/Lahn (B.R.D.)*

(Eingegangen den 27. Dezember 1983)

**Summary**

A series of trimethyltin diorganothiophosphinates  $\text{Me}_3\text{SnOSPR}'\text{R}''$  ( $\text{R}'\text{R}'' = \text{Me}_2$ ,  $\text{MePh}$ ,  $\text{Ph}_2$ ) was prepared from  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$  and  $\text{R}'\text{R}''\text{PSCl}$  in cyclohexane solution. A close study of the vibrational spectra is given;  $^{31}\text{P}$  NMR and mass spectra are also reported. The structural investigation of  $\text{Me}_3\text{SnOSPM}_2$  by means of X-ray diffraction ( $R$  5.2%, 1697 observed independent reflexions) shows the compound to consist of chains, in which planar  $\text{SnMe}_3$  units and tetrahedral  $\text{OSPM}_2$  groups are linked by the O- and S-atoms of the thiophosphinate.

**Zusammenfassung**

Eine Reihe von Trimethylzinndiorganothiophosphinaten  $\text{Me}_3\text{SnOSPR}'\text{R}''$  ( $\text{R}'\text{R}'' = \text{Me}_2$ ,  $\text{MePh}$ ,  $\text{Ph}_2$ ) wurde dargestellt durch Reaktion von  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$  mit  $\text{R}'\text{R}''\text{PSCl}$  in Cyclohexan. Die Schwingungsspektren werden eingehend beschrieben; über  $^{31}\text{P}$ -NMR- und Massenspektren wird berichtet. Eine Röntgenstrukturbestimmung an einem Einkristall von  $\text{Me}_3\text{SnOSPM}_2$  ( $R$  5.2%, 1697 beobachtete, unabhängige Reflexe) zeigt, dass der Kristall aus Ketten aufgebaut ist, in denen planare  $\text{SnMe}_3$ -Einheiten und tetraedrische  $\text{OSPM}_2$ -Gruppen über die O- und S-Atome der Thiophosphinatglieder verknüpft sind.

## Einleitung

Organozinnverbindungen mit  $S_2P(OR)_2$ - bzw.  $O_2P(OR)_2$ -Liganden sind in letzter Zeit wegen ihrer biologischen Aktivität und ihrer strukturellen Vielfalt Gegenstand einer Vielzahl von Untersuchungen [1]. Demgegenüber ist über die Derivate der Diorganothiophosphinsäuren  $HOP(S)R_2$  bisher wenig bekannt. Die Darstellung von  $Me_3SnOP(S)Me_2$  aus  $(Me_2PS)_2O$  und  $Me_3SnH$  ist beschrieben worden [2]; verwandte Trialkylzinnverbindungen, die sich von den Thiophosphorsäureestern  $HOP(S)(OR)_2$  ableiten, sind durch Umsetzung der Natrium- bzw. Triäthylammoniumsalze mit  $R_3SnCl$  präpariert worden [3]. Kristallstrukturbestimmungen von  $Me_3Sn(O_2PCl_2)$  und  $Me_3Sn(O_2PMe_2)$  haben ergeben, dass beide Verbindungen polymer vorliegen und dass die  $O_2PCl_2$ - bzw.  $O_2PMe_2$ -Gruppen über die Sauerstoffatome als Brückenliganden fungieren [4]. Das dimere  $[Cl_4Sb(O_2PMe_2)]_2$  enthält ebenfalls  $O_2PMe_2$ -Brücken, die zwei  $SbCl_4$ -Einheiten zu  $Sb_2O_4P_2$ -Achtringen verknüpfen [5]. Anders verhalten sich die  $OP(S)Me_2$ -Liganden in  $Me_4SbOP(S)Me_2$ . Diese Verbindung gehört zu den Vertretern des Typs  $Me_4SbX$  mit fünffach koordiniertem Antimon und sehr schwachen Sb–O-Bindungen [6]. Im  $Me_3Si(OSPCl_2)$  erfolgt die Bindung des  $OSPCl_2$  zum Silicium monofunktionell über das Sauerstoffatom [7]. In der vorliegenden Arbeit werden die Bindungsverhältnisse in der Reihe  $Me_3Sn(OSPMe_2)$ ,  $Me_3Sn(OSPMePh)$ ,  $Me_3Sn(OSPPh_2)$  ( $Ph = \text{Phenyl}$ ,  $Me = \text{Methyl}$ ) anhand von spektroskopischen Daten und der Kristallstruktur von  $Me_3SnOSPMe_2$  diskutiert. Die Darstellung der Verbindungen wird beschrieben.

## Darstellung und Eigenschaften

Die Trimethylzinn-Diorganothiophosphinate  $Me_3SnOSPR'R''$  ( $R' = R'' = CH_3$ ;  $R' = R'' = C_6H_5$ ;  $R' = CH_3$ ,  $R'' = C_6H_5$ ) entstehen in guten Ausbeuten bei der Reaktion von  $R'R''PSCl$  mit  $(Me_3Sn)_2O$  im Molverhältnis 1/1 in Cyclohexan unter heterolytischer Spaltung der Sn–O–Sn-Bindung.



Reaktionen mit einer vergleichbaren heterolytischen Lösung der Bindung Si–O–Si in  $(R_3Si)_2O$  bzw. P–O–P in  $P_2O_3X_4$  ( $X = Cl, F$ ) durch kovalente Halogenide sind gut bekannt [8,9]. Zur Darstellung von Diorganothiophosphinaten allerdings wurde bisher meist die freie Säure oder ihr Natriumsalz [3] angewandt. So entstehen die Verbindungen  $Me_2M(OSPMe_2)$  ( $M = Al, Ga, In$ ) bzw.  $Me_4SbOP(S)Me_2$  bei der Reaktion von  $HOP(S)Me_2$  mit  $Me_3M$  bzw. mit  $Me_5Sb$  [10]. Während die Einwirkung von  $NaOP(S)R_2$  ( $R = C_2H_5, C_6H_5$ ) auf  $BrMn(CO)_5$  zu  $R_2(S)POMn(CO)_4$  führt [11], reagieren die freien Säuren mit  $BrM(CO)_5$  ( $M = Mn, Re$ ) unter Bildung von  $[R_2(S)POM(CO)_3]_2$  [12]. Trimethylzinn-diorganothiophosphinate sind farblose, kristalline Festkörper, die sich in organischen Lösungsmitteln wie  $CH_2Cl_2$ ,  $C_6H_6$  und  $CCl_4$  lösen. Aus  $Et_2O$  lassen sich die Verbindungen umkristallisieren.

In den Massenspektren gibt es keine Hinweise auf dimere oder höher assoziierte einfach geladene Fragmente. Charakteristisch sind die mit hoher Intensität auftretenden ( $M - 15$ ) Peaks: für  $Me_3SnOSPMe_2$   $m/e = 259$  (100%); für  $Me_3SnOSPPhMe$   $m/e = 321$  (100%) und für  $Me_3SnOSPPh_2$   $m/e = 383$  (13.66%) (auf der Basis von  $^{120}Sn$ ,  $^{16}O$ ,  $^{32}S$ ,  $^{12}C$ ,  $^1H$  und  $^{31}P$ ).

Die  $^{31}P$ -NMR-Spektren der drei Verbindungen zeigen jeweils nur ein Signal.

Dieses erfährt erwartungsgemäss bei der Substitution von Methyl- durch Phenylgruppen eine Hochfeldverschiebung ( $R' = R'' = \text{Me}$ :  $\delta$  76.6 ppm;  $R' = \text{Me}$ ,  $R'' = \text{Ph}$ :  $\delta$  69.8 ppm;  $R' = R'' = \text{Ph}$ :  $\delta$  69.1 ppm). Vergleichbare Werte werden für die Verbindungen  $\text{Me}_2\text{MOSPMe}_2$  ( $M = \text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ) gefunden: hier liegen die Werte  $\delta(^{31}\text{P})$  zwischen 69 und 72 ppm [10].

### Schwingungsspektren

Tabelle 1 enthält die Bandenmaxima mit den Zuordnungsvorschlägen. Als Hilfsmittel für die Zuordnung wurden sowohl von uns aufgenommene als auch bereits publizierte IR-Spektren von  $\text{Me}_2\text{PSCl}$  [13],  $\text{Ph}_2\text{PSCl}$  und  $\text{PhMePSCl}$  herangezogen. Besonderes Interesse gilt der Interpretation der Spektren im Bereich der  $\text{C}_3\text{SnOSPC}_2$ -Gerüstschwingungen, da in diesen die wesentlichen Strukturinformationen enthalten sind. In Schwingungsspektren von  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Verbindungen mit lokaler Symmetrie  $D_{3h}$  der  $\text{SnC}_3$ -Gruppe werden für die Valenzschwingungen eine Bande im IR-Spektrum ( $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$ , Rasse  $E'$ ) und zwei im Raman-Spektrum ( $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$  ( $E'$ ) und  $\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_3)$  ( $A_1'$ )) erwartet. Das IR-Spektrum von  $\text{Me}_3\text{SnOSPMe}_2$  zeigt zwei

TABELLE 1

IR- UND RAMAN-FREQUENZEN ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a</sup> FÜR DIE VERBINDUNGEN  $\text{Me}_3\text{SnOSPR}'\text{R}''$  ( $\text{R}'\text{R}'' = \text{Me}_2, \text{MePh}, \text{Ph}_2$ )

$\text{Me}_3\text{SnOSPMe}_2$		$\text{Me}_3\text{SnOPMePh}$		$\text{Me}_3\text{SnOSPPPh}_2$		Zuordnung
IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	
3000 Sch	2996 s					} $\nu(\text{CH}_3)$
2982 s	2982 ss					
2917 s	2917 m					
1408 m	1402 s					} $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ $\delta_{\text{s}}(\text{P}-\text{CH}_3)$
1297 st						
1283 m						} $\delta_{\text{s}}(\text{Sn}-\text{CH}_3)$
1196 s						
1183 s	1187 m					
1178 Sch	1178 s-m					} $\nu(\text{P}-\text{O})$
	1172 s					
1105 s-m						} $\rho(\text{CH}_3)$
1085 sst	1075 s	1067 sst	1062 ss	1050 sst		
930 st-sst						
898 m	890 ss					
854 st	845 ss					} $\rho(\text{Sn}-\text{CH}_3)$
836 ss	825 ss					
780 st		782 st		778 s		} $\nu_{\text{as}}(\text{PC}_2)$
736 s	729 s	742 sst	738 ss	720 st	735 ss	
706st-sst	696 s-m	701 st-sst	698 s	708 sst	705 s	$\nu_{\text{s}}(\text{PC}_2)$
549st-sst	542 m	582 sst	577 st	625 sst	628 m	$\nu(\text{P}-\text{S})$
540 st	537 m-st	545 st-sst	548 Sch	542 s	542 st	$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$
	533 m		544 st	537 s-m	538 m	$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$
502 s	499 sst	508 s	509 sst	492 s	503 sst	$\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_3)$
383 st	410 ss					} $\delta(\text{POC})$ $\delta(\text{PC}_2)$
361 m						
313 s						

<sup>a</sup> s = schwach, ss = sehr schwach, st = stark, sst = sehr stark, m = mittel, Sch = Schulter.

Banden im Bereich der Sn–C-Valenzschwingungen ( $540, 502 \text{ cm}^{-1}$ ) während im Raman-Spektrum drei Banden auftreten ( $537, 533, 499 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Zuordnung wird unterstützt durch das Fehlen von Absorptionen im IR-Spektrum von  $\text{Me}_2\text{PSCl}$  im Bereich von  $440$  bis  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Die erhöhte Bandenzahl lässt auf eine Symmetrierniedrigung der  $\text{SnC}_3$ -Gruppe mit Aufhebung der Entartung schliessen, wie sie auch aus den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse hervorgeht (s.u.). Ähnliche Befunde liegen von den Verbindungen  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PCl}_2)$  und  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{PMe}_2)$  vor [4]. Die Banden bei  $1085 \text{ cm}^{-1}$  im IR- und  $1075 \text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum werden der P–O-Valenzschwingung zugeordnet. Möglicherweise gehört hierzu auch die schwache Bande im IR-Spektrum bei  $1105 \text{ cm}^{-1}$ . Das Auftreten von zwei Banden in diesem Bereich wurde auch im Falle von  $\text{Me}_2\text{POCl}$  (IR bei  $1246, 1235 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet und mit Kopplungen im Kristall erklärt [12]. Im Schwingungsspektrum von  $\text{Me}_3\text{SnOSPMe}_2$  wird die Bande bei  $549 \text{ cm}^{-1}$  (IR) bzw. bei  $542 \text{ cm}^{-1}$  (Raman) der  $\nu(\text{P-S})$ -Schwingung zugeordnet. Erwartungsgemäss sind die Banden der  $\nu(\text{P-O})$  und  $\nu(\text{P-S})$  im Vergleich zu den entsprechenden Banden in den Spektren von  $\text{Me}_3\text{P=O}$  ( $1174 \text{ cm}^{-1}$ ) [14] bzw.  $\text{Me}_3\text{P=S}$  ( $567 \text{ cm}^{-1}$ ) [15] langwellig verschoben. Diese Verschiebung wird durch die Verringerung von  $\text{O}(p\pi)\text{-P}(d\pi)$ - bzw.  $\text{S}(p\pi)\text{-P}(d\pi)$ -Wechselwirkungen als Folge der Bindung der O- und S-Atome zum Zinn verursacht. Eine Beteiligung beider Chalkogenatome der  $\text{OSPMe}_2$ -Liganden an der Bindung zum Metall wird auch aus den Schwingungsspektren der Verbindungen  $\text{Me}_2\text{MOSPMe}_2$  ( $\text{M} = \text{Al, Ga, In}$ ) [16] und  $\text{M}(\text{OSPMe}_2)_2$  ( $\text{M} = \text{Mn, Ni, Zn, Cd}$ ) gefolgert [17]. Die Strukturen der Verbindungen  $\text{Me}_3\text{SnOSPPh}_2$  und  $\text{Me}_3\text{SnOSPMePh}$  lassen sich aus ihren Schwingungsspektren analog zum  $\text{Me}_3\text{SnOSPMe}_2$  interpretieren. Insbesondere weist die gute Übereinstimmung im Bereich der Schwingungen innerhalb der direkten Koordinationssphäre des Zinns auf eine grosse Ähnlichkeit der Strukturen hin. Das Vorliegen von gekoppelten Systemen mit O- und S-Koordination am Zinn wird auch aus dem Verhalten der Valenzschwingungen des Liganden deutlich: Die Banden von  $\nu(\text{P-S})$  in  $\text{R'R''PSCl}$  sind im IR-Spektrum bei  $610$  ( $\text{R'R''} = \text{Me}_2$ ),  $636$  ( $\text{R'R''} = \text{MePh}$ ) und  $660 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{R'R''} = \text{Ph}_2$ ) zu finden. Nach Substitution von Cl durch die Gruppe  $\text{Me}_3\text{SnO}$  erscheinen die Banden bei  $545, 579$  und  $626 \text{ cm}^{-1}$ . Die langwellige Verschiebung nimmt also in der genannten Reihenfolge ab ( $\Delta = 65, 57, 34 \text{ cm}^{-1}$ ), d.h. der Einfluss der Sn–S-Wechselwirkung auf die P–S-Bindung und damit die Beteiligung der Schwefelatome an den Bindungen zum Zinn nehmen vom  $\text{Me}_3\text{SnOSPMe}_2$  zum  $\text{Me}_3\text{SnOSPPh}_2$  ab.

Erwartungsgemäss sollte die entsprechende Beteiligung der Sauerstoffatome in der gegebenen Richtung zunehmen; in Übereinstimmung damit treten die P–O-Valenzschwingungen langwellig verschoben auf (siehe Tab. 1).

### Experimentelles zur Strukturbestimmung

Aus Weissenberg- und Präzessionsfilmaufnahmen konnte die Raumgruppe ( $P2_1/n$ ) bestimmt werden. Die Reflexintensitäten wurden bei Raumtemperatur gemessen, die wichtigsten Messparameter und Daten zur Strukturverfeinerung können Tabelle 2 entnommen werden. Eine dreidimensionale Patterson-Synthese lieferte die Zinnlagen; die Positionen der restlichen Atome konnten aus Differenzfouriersynthesen gewonnen werden. Durch Eingabe der Wasserstoffatome mit fünf verschiedenen isotropen Temperaturfaktoren (für die 5 Methylgruppen) und Gewichtung der  $F_o$ -Werte nach  $w = k/\sigma^2$  liess sich die Struktur bis zu einem

TABELLE 2

MESSPARAMETER UND ANGABEN ZUR STRUKTURVERFEINERUNG VON  $\text{Me}_3\text{SnOSPMe}_2$ *Kristalldaten*Raumgruppe:  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$  $a$  945.3(2) pm,  $b$  1010.7(7) pm,  $c$  1140.2(2) pm $\beta$  102.85(2)°, Abmessungen: 0.075 × 0.375 × 0.625 mm*Intensitätsmessung*

Gerät: Automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Enraf-Nonius).

Mo- $K_\alpha$ -Strahlung. Messbereich:  $2^\circ < \theta < 26^\circ$ . Messzeit: variabel,

maximal 60 sec. Anzahl der gemessenen Reflexe: 2342. Unab-

hängige Reflexe: 2079. Davon wurden für die Verfeinerung verwandt: 1697 ( $I > 1.5 \sigma(I)$ ).*Auswertung*

Rechenanlage: TR 440 (Rechenzentrum der Universität Marburg).

Programme: CADLP [18], STRUX [19], SHELX [20], ORTEP [21].

Atomformfaktoren für Neutralatome [22] unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion [23].

Starre Gruppen: Methylgruppen tetraedrisch mit  $d(\text{C-H})$  108 pm.

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0.052$$

Übereinstimmungsindex von  $R = 0.052$  verfeinern. Die Atomparameter sind in Tabelle 3 aufgeführt.

**Beschreibung der Struktur**

$\text{Me}_3\text{SnOSPMe}_2$  bildet polymere Kettenmoleküle, die längs der  $z_1$ -Achse im Kristall verlaufen (Fig. 1). Tabelle 4 enthält Bindungsabstände und -Winkel. In der stereoskopischen Darstellung der Elementarzelle (Fig. 2) erscheint das Sn-S-P-O-Gerüst wegen der kleinen Diederwinkel Sn-S-P/S-P-O ( $17.9^\circ$ ), S-P-O/P-O-Sn' ( $27.2^\circ$ ) und P-O-Sn'/Sn'-S'-P' ( $20.7^\circ$ ) nahezu planar. Die maximale Abweichung von der besten Ebene durch alle Gerüstatome einer Kette beträgt 40 pm. Innerhalb der Ketten sind die Thiophosphinat- und Trimethylzinneinheiten so verknüpft, dass je ein O- und ein S-Atom von aufeinanderfolgenden ÖSPMe<sub>2</sub>-Gruppen die Koordination am Zinn zur trigonalen Bipyramide ergänzen. Hierbei sind die Atome O, Sn und S fast linear angeordnet (der Winkel am Sn-Atom beträgt  $172.4^\circ$ ), und die

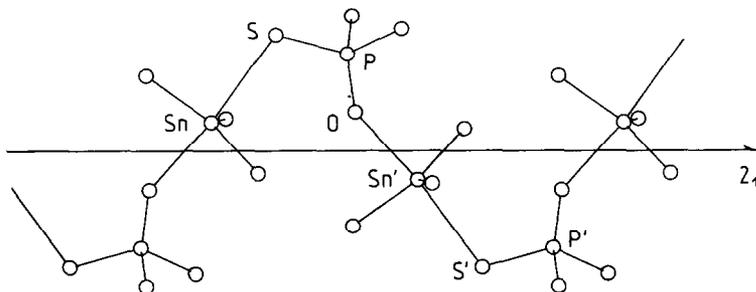
Fig. 1. Schematische Darstellung des Verlaufs der  $[\text{Me}_3\text{SnOSPMe}_2]_\infty$ -Ketten im Kristall.

TABELLE 3

ORTSPARAMETER UND TEMPERATURFAKTOREN VON  $\text{SnMe}_3\text{OSPMe}_2$  (Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle. Die Temperaturfaktoren sind definiert durch  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$ )

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sn	0.1586(1)	0.0788(1)	0.2334	0.0378(3)	0.0314(3)	0.0364(3)	-0.0027(3)	0.0019(2)	0.0029(3)
S	0.3672(2)	0.4216(3)	0.2383(3)	0.039(1)	0.042(1)	0.096(2)	-0.013(1)	0.015(1)	-0.005(1)
P	0.4739(3)	0.2490(2)	0.1812(2)	0.043(1)	0.033(1)	0.073(2)	-0.005(1)	0.022(1)	-0.0002(10)
O	0.3240(7)	0.2299(6)	0.2030(6)	0.045(3)	0.035(1)	0.068(4)	-0.009(3)	0.013(3)	-0.006(3)
C(1)	0.004(1)	0.2348(9)	0.1921(9)	0.047(5)	0.038(5)	0.066(6)	0.004(4)	0.004(4)	0.008(4)
C(2)	0.201(1)	-0.0365(9)	0.0900(8)	0.064(6)	0.037(4)	0.047(5)	-0.008(4)	0.015(4)	-0.001(4)
C(3)	0.278(1)	0.047(1)	0.4141(8)	0.071(7)	0.050(6)	0.041(5)	0.002(4)	-0.007(5)	0.002(5)
C(4)	0.592(2)	0.119(1)	0.248(2)	0.059(8)	0.060(8)	0.199(19)	0.027(10)	0.010(10)	0.017(7)
C(5)	0.468(2)	0.235(2)	0.023(1)	0.121(12)	0.097(10)	0.097(10)	-0.039(9)	0.064(9)	-0.038(9)

TABELLE 4

BINDUNGSLÄNGEN (in pm) UND -WINKEL (in Grad) VON  $\text{Me}_3\text{SnOSPMe}_2$  (Standardabweichungen bezogen auf die letzte Stelle)

Sn-C(1)	213.2(9)	C(1)-Sn-C(2)	118.4(4)
Sn-C(2)	211.9(8)	C(2)-Sn-C(3)	120.6(4)
Sn-C(3)	214.2(9)	C(3)-Sn-C(1)	121.0(4)
Sn-O	226.7(6)	O-Sn-C(1)	86.0(3)
Sn-S	273.7(3)	O-Sn-C(2)	89.8(3)
P-C(4)	178.4(12)	O-Sn-C(3)	90.9(4)
P-C(5)	179.2(13)	S-Sn-C(1)	86.6(3)
P-O	150.5(7)	S-Sn-C(2)	93.2(3)
P-S	199.7(3)	S-Sn-C(3)	93.2(4)
		O-Sn-S	172.4(3)
		P-O-Sn	145.0(4)
		P-S-Sn	104.3(3)
		C(4)-P-C(5)	104.3(9)
		C(4)-P-O	111.0(6)
		C(4)-P-S	108.4(6)
		C(5)-P-O	109.5(6)
		C(5)-P-S	108.0(5)
		O-P-S	115.0(3)

C-Atome der Methylgruppen liegen mit dem Zinn-Atom in einer Ebene. Allerdings ist die exakte  $D_{3h}$ -Symmetrie der  $\text{SnC}_3$ -Gruppe durch unterschiedliche Bindungswinkel ( $\angle \text{C-Sn-C}$  118.4–121.0°) und unterschiedliche Bindungslängen ( $d(\text{Sn-C})$  211.9–213.2 pm) geringfügig gestört. Während die Sn-C-Abstände innerhalb des engen Bereichs liegen, der für polymere  $\text{SnMe}_3$ -Verbindungen gefunden wird [24], sind die Abstände Sn-S und Sn-O schwerer einzuordnen. Im allgemeinen kann grob unterschieden werden zwischen den Formen  $\text{Sn-X-P}$  und  $\text{Sn} \leftarrow \text{X=P}$  ( $\text{X} = \text{O}$  [25], S

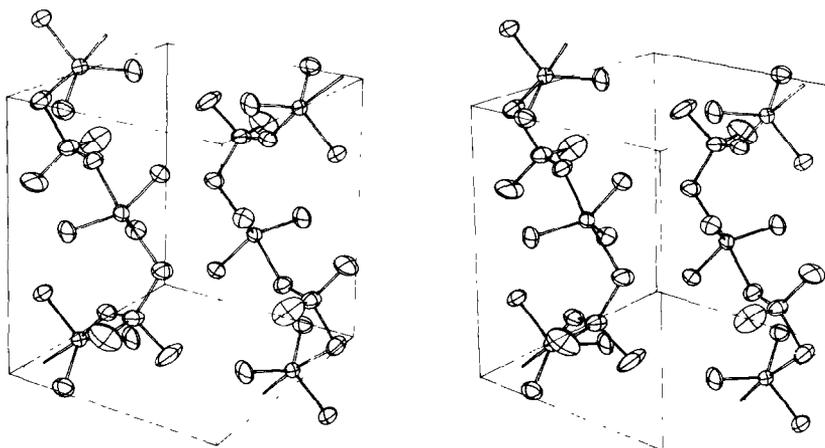
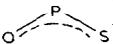


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Me}_3\text{SnOSPMe}_2$ .

[26,27]). Beim  $\text{Me}_3\text{SnOSPMe}_2$  jedoch liegen die gefundenen Werte für  $d(\text{Sn}-\text{O})$  und  $d(\text{Sn}-\text{S})$  im Gebiet der Überlappung der angegebenen Bereiche; andererseits besteht eine auffällige Übereinstimmung der Bindungslängen innerhalb der Phosphinatgruppe ( $\text{P}-\text{S}$  200 pm,  $\text{P}-\text{O}$  151 pm) mit denen des geringfügig gestörten freien Ions, wie es im  $\text{Me}_4\text{Sb}[\text{OP}(\text{S})\text{Me}_2]$  vorliegt ( $\text{P}-\text{S}$  199 pm,  $\text{P}-\text{O}$  151 pm) [6]. Da in der dimeren Dimethylthiophosphinsäure, wo eine  $\text{P}-\text{O}$ -Einfachbindung und maximale  $\text{P}-\text{S}$   $\pi$ -Bindungsanteile anzunehmen sind, für die Abstände  $d(\text{P}-\text{O})$  158 pm und für  $d(\text{P}-\text{S})$  197 pm gefunden werden [28], sollte für das  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OSPMe}_2)$  ein Modell mit beträchtlichen ionogenen Bindungsanteilen in Betracht gezogen werden. Dieses kann durch weitgehende Delokalisation im  $\pi$ -System  und partielle Ladungstrennung im Sinne  $\text{SnMe}_3^+/\text{OSPMe}_2^-$  innerhalb der Ketten beschrieben werden.

## Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluss von Feuchtigkeit; Glasgeräte und Lösungsmittel wurden entsprechend vorbehandelt.  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$  [29] und  $\text{R}'\text{R}''\text{PSCl}$  [30] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die IR-Spektren wurden als Nujol- bzw. Hostafon-Verreibung zwischen CsI-Scheiben mit einem Perkin-Elmer-Gerät 577 aufgenommen; für die Raman-Spektren stand ein Gerät Cary 83 mit Laseranregung ( $\lambda$  514.5 nm) zur Verfügung. Die Aufnahme der  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektren erfolgte mit einem Varian XL 100-Gerät, wobei die Substanzen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst waren. Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer CH7A der Firma Varian registriert.

### $\text{Me}_3\text{SnOSPMe}_2$

Zu einer Lösung von 1.5 g (4.37 mmol)  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$  in 15 ml Cyclohexan tropft man langsam unter Rühren und Kühlen die äquimolare Menge von 0.56 g (4.38 mmol)  $\text{Me}_2\text{PSCl}$ . Danach wird etwa 1 Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt. Der entstandene Niederschlag wird filtriert, mit Cyclohexan gewaschen und aus Ether umkristallisiert. Ausbeute 1 g (85% d. Th.), Schmelzpunkt  $122^\circ\text{C}$ . Analysen: Gef.: C, 22.38; H, 5.50.  $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{OPSSn}$  ber.: C, 22.06; H, 5.51%.

### $\text{Me}_3\text{SnOSPPh}_2$

Zu 1.54 g (4.49 mmol)  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$  in 15 ml Cyclohexan gibt man 1.1 g (4.29 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PSCl}$  und kocht das Reaktionsgemisch etwa 1.5 Stunden unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen bildet sich eine ölige Substanz, die über Nacht bei Raumtemperatur kristallisiert. Die Kristalle werden filtriert, mit Cyclohexan und danach mit wenig Ether gewaschen, und schliesslich in Ether umkristallisiert. Ausbeute: 1.3 g (76% d. Th.). Schmelzpunkt  $107^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 45.81; H, 4.82.  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{OPSSn}$  ber.: C, 45.45; H, 4.82%.

### $\text{Me}_3\text{SnOSPMePh}$

Zu 1.7 g (4.96 mmol)  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$  in 15 ml Cyclohexan werden unter Rühren 0.9 g (4.67 mmol)  $\text{PhMePSCl}$  zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich, wird trüb und scheidet ein Öl ab, das abgetrennt, mit Cyclohexan gewaschen und zur Kristallisation gebracht wird. Die Substanz wird aus Ether umkristallisiert.  $\text{Me}_3\text{SnOSPMePh}$  zersetzt sich im festen Zustand langsam unter Verfärbung nach gelbbraun. Schmelzpunkt  $84^\circ\text{C}$ . Analysen: Gef.: C, 35.87; H, 5.06.  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OPSSn}$  ber.: C, 35.92; H, 5.09%.

## Literatur

- 1 J.L. Lefferts, K.C. Molloy, J.J. Zuckerman, I. Haiduc, M. Curtui, C. Guta und D. Ruse, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2861; K.C. Molloy, F.A.K. Nasser und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1711 (siehe dort weitere Literatur).
- 2 G. Avar und W.P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 215.
- 3 F.A.K. Nasser und J.J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) 17.
- 4 F. Weller und A.-F. Shihada, in Vorbereitung.
- 5 A.-F. Shihada und F. Weller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 472 (1981) 102.
- 6 W. Schwarz und H.D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 441 (1978) 175.
- 7 A.-F. Shihada und R. Majed, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 976.
- 8 F. Schindler und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 697.
- 9 K. Dehnicke und A.-F. Shihada, *Structure and Bonding*, 28 (1976) 51, A.-F. Shihada und A.T. Mohammed, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 60.
- 10 B. Schaible, W. Haubold und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 403 (1974) 289.
- 11 E. Lindner und H.-M. Ebinger, *J. Organomet. Chem.*, 47 (1973) 133.
- 12 E. Lindner und H.-M. Ebinger, *Z. Naturforsch. B*, 28 (1973) 113.
- 13 J.R. Durig, D.W. Wertz, B.R. Mitchell, F. Block und J.M. Greene, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 3815.
- 14 F.A. Cotton, R.D. Barnes und E. Bannister, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2199.
- 15 N.D. Burkhardt, E.G. Höhn und J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 442 (1978) 19.
- 16 B. Schaible, K. Roessel, J. Weidlein und H.D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 409 (1974) 176.
- 17 M.I. Kabachnik, I.A. Mastryukova, E.I. Matrosov und B. Fisher, *J. Strukt. Chem. USSR*, 6 (1965) 691.
- 18 U. Müller, R. Schmidt und W. Massa, Programm zur Auswertung und LP-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1979.
- 19 R. Schmidt, M. Birkhahn und W. Massa, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgen-  
daten, Marburg 1980.
- 20 G.M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 21 C.K. Johnson, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration, ORNL 1965.
- 22 D.T. Cromer und J.D. Mann, *Acta Crystallogr. A*, 24 (1968) 321.
- 23 D.T. Cromer und D. Libermann, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1981.
- 24 R. Allmann, R. Hohlfeld, A. Waskowska und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* 192 (1980) 353.
- 25 K.C. Molloy, M.B. Hossain, D. van der Helm, D. Cunningham und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2402.
- 26 J.L. Lefferts, K.C. Molloy, M.B. Hossain, D. van der Helm und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1410.
- 27 K.C. Molloy und J.J. Zuckerman, *Acc. Chem. Res.*, 16 (1983) 386.
- 28 R. Mattes, K.-M. Mühlisepen und D. Rühl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 499 (1983) 67.
- 29 H. Kriegsmann, H. Hoffmann und S. Pischtschan, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 315 (1962) 283.
- 30 *Inorg. Synth.*, II (1968) 192.