

Preliminary communication

**ZUR UMSETZUNG VON *o*-BROMMAGNESIUM-
BENZYL-DIPHENYLPHOSPHIN MIT SnCl_2 ; ISOLIERUNG
EINER SPEZIES MIT DIREKTER Sn^{II} - Sn^{IV} -BINDUNG**

K. JURKSCHAT, H.-P. ABICHT, A. TZSCHACH*,

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16, 4020 Halle (S.),
(Deutsche Demokratische Republik)*

und B. MAHIEU

*Université Catholique de Louvain, Laboratoire de Chimie Inorganique et Nucléaire, Chemin du Cyclotron 2,
B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)*

(Eingegangen den 3. April 1986)

Summary

The reaction of *o*-(diphenylphosphine)phenylbromomagnesium with tin(II) chloride leads to the formation of a tin(II)–tin(IV) containing compound, while treatment of $\text{Cl}_2\text{SnW}(\text{CO})_5$ with *o*-(diphenylphosphine)phenyllithium yields a phosphino-stabilized stannylene complex. The compounds were characterized by ^{13}C , ^{31}P , ^{119}Sn NMR and Mössbauer spectroscopy.

Während die Reaktion von Grignardreagenzien RMgX mit Zinn(IV)halogeniden im Allgemeinen zu eindeutig charakterisierbaren Produkten führt, verläuft ihre Umsetzung mit Zinn(II)chlorid oft komplex und wenig überschaubar. So reagiert z.B. PhMgBr mit SnCl_2 unter Bildung eines Produktgemisches, in welchem neben Tetraphenylzinn verschiedene Polystannane nachgewiesen werden. Die Bildung von monomeren Diphenylzinn wurde nicht beobachtet [1,2]. Die Synthese monomerer Zinn(II)-Spezies gelang dagegen durch sterisch anspruchsvolle Organogruppen [3], während eine elektronische Stabilisierung im Falle der Reaktion von {2,6-bis[(dimethylamino)methyl]phenyl}lithium mit SnCl_2 zu diskutieren ist [4].

Interessant ist in diesem Zusammenhang eine Arbeit von Karsch und Mitarbeitern, die über die Darstellung eines phosphinosubstituierten Stannylens berichteten [5]. Auch wir konnten kürzlich im Rahmen unserer Untersuchungen an Stanna(II)bicyclooctanen des Typs $\text{Sn}(\text{XCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Y}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}$; $\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}, \text{PR}$) zeigen, dass besonders phosphorhalige Liganden in der Lage sind, monomere Zinn(II)-Strukturen zu stabilisieren [6]. C-Metallierte Phosphine mit einem Zentrum hoher Nucleophilie am "Carbanion" und einem Zentrum mittlerer nucleophiler Kraft am Phosphor haben sich sowohl in der Organophosphor- als

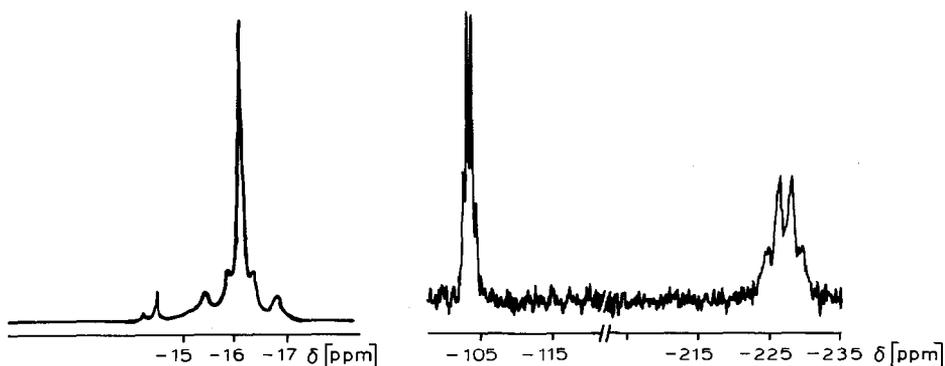


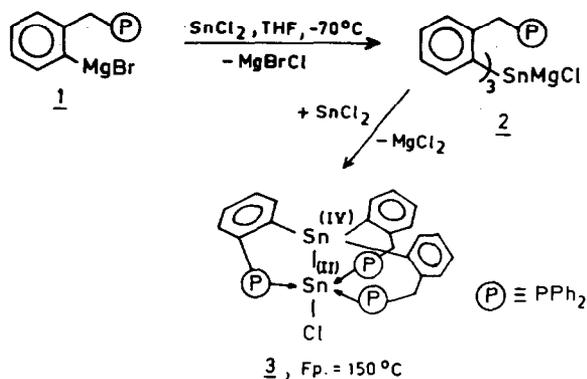
Fig. 1. ^{31}P (Toluen- d_8)- und ^{119}Sn (Toluen- d_8)-NMR-Spektren von 3.

auch in der Komplexchemie als interessante Liganden erwiesen [7,8]. Es war daher von besonderem Interesse, die Reaktion von *o*-Brommagnesiumbenzylidiphenylphosphin mit SnCl_2 zu studieren, zumal die ^{31}P -NMR-Spektroskopie eine bequeme Kontrolle des Reaktionsablaufs ermöglicht.

Setzt man die aus *o*-Brombenzylidiphenylphosphin und Magnesium nahezu quantitativ gewonnene tiefrote Grignardverbindung 1 in THF mit SnCl_2 im Molverhältnis 2/1 um, so erhält man einen gelben kristallinen Festkörper, dessen ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren (Fig. 1) für die Existenz der Zinn(II)-Zinn(IV)-haltigen Verbindung 3 sprechen (Schema 1).

Offensichtlich bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe einer Diorganozinn(II)-Spezies R_2Sn stehen, sondern verläuft über das Intermediat 2 zur Bildung des isolierten Endprodukts 3.

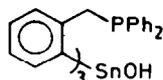
Das ^{31}P -NMR-Spektrum von 3 zeigt in Toluol eine Singulett bei $\delta -16.91$ ppm mit zwei $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ -Kopplungen von 40.6 Hz und 118.1 Hz, während im ^{119}Sn -NMR-Spektrum zwei Quartetts bei $\delta -102.4$ ppm ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) 44 \pm 3$ Hz) und $\delta -226.0$ ppm ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) 122 \pm 3$ Hz) beobachtet werden. Dem Hochfeldsignal ordnen wir dabei die Zinn(II)-Komponente zu. Wegen der geringen Löslichkeit und begrenzten Stabilität von 3 war es bisher nicht möglich, die $J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn})$ -Kopp-



SCHEMA 1

lung zu bestimmen. Auf Grund der NMR-Ergebnisse können wir auf eine hohe Symmetrie um das Sn^{II} -Atom schliessen; das freie Elektronenpaar ist offensichtlich stereochemisch nicht aktiv und unterscheidet sich damit von der in der Literatur beschriebenen Spezies $\text{Ph}_3\text{Sn-SnNO}_3$ [9–11].

Auch das Mössbauer-Spektrum ist mit der vorgeschlagenen Struktur in guter Übereinstimmung (Sn^{IV} : I.S. 1.50 mm/s, Q.S. 0.76 mm/s; Sn^{II} : I.S. 3.15 mm/s, Q.S. 2.33 mm/s). Wird **3** an der Luft hydrolysiert, so kann das Zinn(IV)-Fragment in Form des Triarylzinnhydroxids **4** nachgewiesen werden.

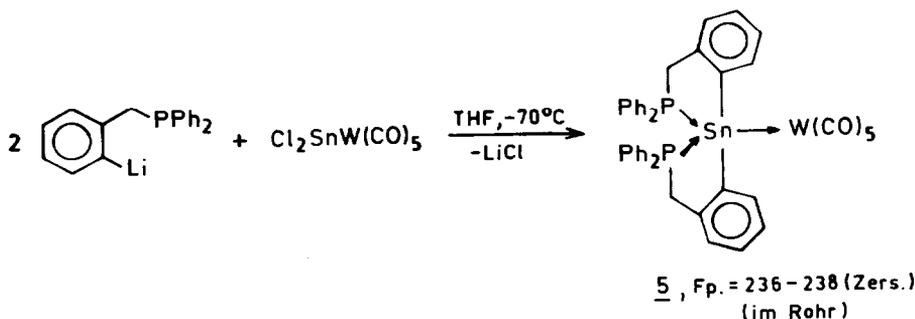


4, Fp. = 105–115°C

4 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) ein Singulett bei $\delta -15.0$ ppm ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ 146.8 Hz, im ^{119}Sn -NMR-Spektrum dagegen ein Quartett bei $\delta -175.5$ ppm mit einer $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ -Kopplung von 148 ± 3 Hz. Bemerkenswert ist das Aufspaltungsmuster für das am Zinn gebundene *ipso*-Kohlenstoffatom im ^{13}C -NMR-Spektrum. Es wird ein Dublett von Triplets mit $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplungen von 6.8 und 14.9 Hz beobachtet, was wahrscheinlich mit der Existenz sowohl einer $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ - als auch einer $^5J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplung erklärbar ist. Systematische Untersuchungen zu diesem Problem werden z.Z. durchgeführt.

Wie im Schema 1 gezeigt wird, gelingt es offensichtlich unter den gegebenen Bedingungen nicht, ein Stannylen des Typs R_2Sn zu isolieren. Um dennoch zu einer Verbindung dieses Substitutionsmusters zu gelangen, haben wir entsprechend Schema 3 am Wolframpentacarbonylfragment fixiertes Zinn(II)chlorid mit zwei Äquivalenten *o*-Lithiumbenzoldiphenylphosphin in THF umgesetzt.

Der phosphinstabilisierte Stannylenkomplex **5** wird in etwa sechzigprozentiger Ausbeute in Form farbloser Kristalle erhalten, die sich unter Lichteinwirkung allmählich gelb färben. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , T 25°C) wird ein Singulett bei $\delta -12.49$ ppm mit einer $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ -Kopplung von 444.9 Hz beobachtet. Bei $T -80^\circ\text{C}$ ist eine Hochfeldverschiebung des Signals auf $\delta -14.22$ ppm und eine Vergrößerung der Zinn-Phosphor-Kopplung auf 489.0 Hz festzustellen. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei $\delta -7.49$ ppm ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ 443 ± 6 Hz) mit einer $^1J(^{183}\text{W}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplung von 894 ± 6 Hz. Auf Grund der niedrigen $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ -Kopplung von nur 179 Hz für die am Zinn gebundenen *ipso*-



SCHEMA 2

Kohlenstoffe schliessen wir auf die in Gl. 3 angegebene trigonal-bipyramidale Struktur mit diäquatorialen Phosphor- und diapicalen C-Atomen. Auch im 5-Methyltricarbostannatran wurde für das apicale C-Atom eine sehr kleine $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ -Kopplung gefunden [12]. Endgültig kann dieser Sachverhalt jedoch erst durch eine Molekülstrukturbestimmung geklärt werden. Experimentelle Einzelheiten werden später ausführlich beschrieben.

Dank. Für die Aufnahme der ^{13}C (50.39 MHz)-, ^{31}P (81.03 MHz)- und ^{119}Sn (74.63 MHz)-NMR-Spektren auf einem Spektrometer WP 200 der Firma Bruker danken wir Frau R. Mühlpfordt und Herrn M. Dargatz.

Literatur

- 1 J. Boeseken und J.J. Rutgers, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 42 (1923) 1017.
- 2 H. Gilman und F.K. Cartledge, *Chem. Ind.*, 1964, 1231.
- 3 P.J. Davidson, D.H. Harris und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 2268.
- 4 M.P. Bigwood, P.J. Corvan und J.J. Zuckerman *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7643.
- 5 H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 404.
- 6 U. Baumeister, H. Hartung, K. Jurkschat und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 107.
- 7 H.-P. Abicht und K. Issleib, *Z. Chem.*, 21 (1981) 341.
- 8 H.-P. Abicht und K. Issleib, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 201.
- 9 M. Nardelli, C. Pelizzi und G. Pelizzi, *J. Organomet. Chem.*, 85 (1975) C43.
- 10 M. Nardelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi und P. Torasconi, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 431 (1977) 250.
- 11 C. Pelizzi, G. Pelizzi und P. Torasconi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 1935.
- 12 K. Jurkschat und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) C13.