

*Journal of Organometallic Chemistry*, 375 (1989) C9–C12  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20171PC

**Preliminary communication**

## **Reaktionen mit sterisch gehinderten Stannylphosphinen: Synthese des ersten Zinn-substituierten Diphosphens**

**Dieter Hänssgen\*, Heinz Aldenhoven und Martin Nieger**

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße, D-5300 Bonn (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 19. Juni 1989)

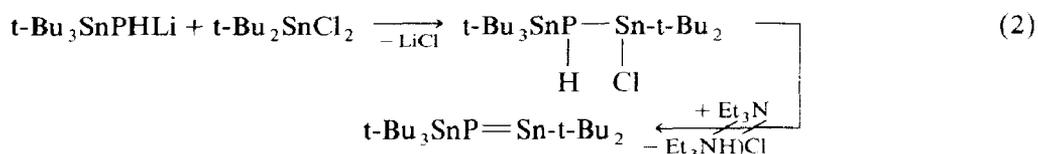
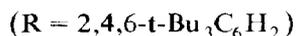
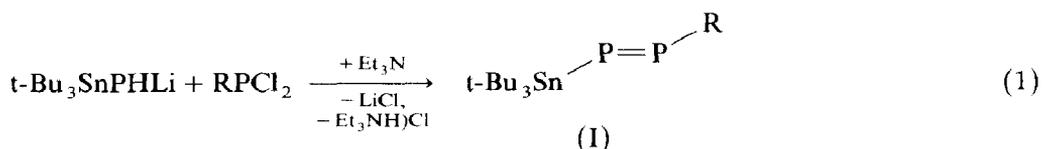
### **Abstract**

A stable stannylated diphosphene,  $t\text{-Bu}_3\text{SnP}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}t\text{-Bu}_3)$ , was prepared from  $2,4,6\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCl}_2$  and  $t\text{-Bu}_3\text{SnPHLi}$  in the presence of  $\text{Et}_3\text{N}$ . The novel diphosphene was characterized by NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) and mass spectroscopy and its molecular structure determined by X-ray crystallography (space group  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ).

Die Spaltung der P–Elementbindung funktioneller Diphosphene  $\text{EP}=\text{PR}$  ( $\text{E} = \text{z.B. Me}_5\text{C}_5$ ,  $\text{NR}_2$  oder  $\text{SiMe}_3$ ) durch Substitutions- [1,2] und Kondensationsreaktionen [3] hat sich als Syntheseprinzip zur Herstellung weiterer Verbindungen mit  $\text{R-P}=\text{P}$ -Strukturelement bewährt. Stannylierte Diphosphene  $\text{R}_3\text{SnP}=\text{PR}$ , bislang noch unbekannt, sollten aufgrund ihrer reaktiven  $\text{Sn-P}$ -Bindung [4] für analoge Reaktionen besonders geeignet sein.

Einen einfachen Zugang zu dieser Stoffklasse ermöglicht die Umsetzung sterisch belasteter Lithium-stannylphosphide  $\text{R}_3\text{SnPHLi}$  mit Organodichlorphosphanen in Gegenwart einer Hilfsbase. So erhält man durch Reaktion äquimolarer Mengen Lithium-tri-*t*-butylstannyl-phosphid [5\*], 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-dichlorphosphan und Triethylamin das 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-tri-*t*-butylstannyl-diphosphen (I) (Gl. 1). Die bei Raumtemperatur beständige Verbindung fällt beim Abkühlen der Reaktionslösung (Diethylether) in Form violetter Kristalle aus (Fp.  $144^\circ\text{C}$ , Ausb. 62%).

\* Literaturzitate mit einem Sternchen verweisen auf eine Anmerkung im Literaturverzeichnis.



Zusammensetzung und Struktur von I sind durch Elementaranalyse (Gef.: C, 60.17; H, 9.55. Ber.: C 60.31; H, 9.45%), das Massenspektrum ( $m/e = 541$  ( $M^+ - t\text{-Bu}$ , 14%)), NMR-Spektren sowie durch Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von I: (( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.38 (s, 27H,  $t\text{-Bu}_3\text{Sn}$ ), 1.42 (s, 18H,  $o\text{-t-Bu}$ ), 1.29 (s, 9H,  $p\text{-t-Bu}$ ), 7.41 ppm (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ );  $^3J(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$  60/62 Hz) stimmen Lage und rel. Int. der integrierten Signale mit der angegebenen Formel überein. Das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  465.71 ( $\text{P}^{\text{A}}$ ) 446.57 ppm ( $\text{P}^{\text{B}}$ );  $^1J(\text{P-P})$  607.9 Hz) zeigt erwartungsgemäß ein Dublett in einem Bereich chemischer Verschiebung, der dem bekannter organyl-subst. *trans*-Diphosphene entspricht [7]. Das  $^{119}\text{Sn}$ -Signal erscheint aufgrund der Kopplung mit zwei nicht-äquivalenten P-Atomen als Doppeldublett (( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -23.83 ppm (dd);  $^1J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})$  904.4,  $^2J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})$  51.2 Hz).

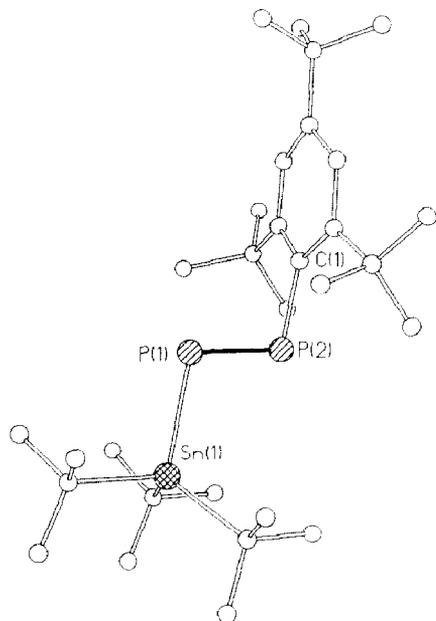


Fig. 1. Molekülstruktur von I. Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) (in Auswahl): P(1)–P(2) 203.1(3), P(1)–Sn(1) 254.6(2), P(2)–C(1) 187.1(7); Sn(1)–P(1)–P(2) 100.6(1), P(1)–P(2)–C(1) 102.2(2); Torsionswinkel Sn(1)–P(1)–P(2)–C(1) 179.1(2).

Für die Größe des  $^{119}\text{Sn}$ -Shifts  $t\text{-Bu}_3\text{Sn}$ -subst. Zinn-Phosphorverbindungen sind Koordination und Bindung am  $\lambda^3\text{-P}$ -Atom offenbar von untergeordneter Bedeutung, da, unabhängig von der Koordinationszahl 2 oder 3 und der Substituentenart, ähnliche chemische Verschiebungen auftreten. Hinweise auf die Koordinationssituation im  $t\text{-Bu}_3\text{Sn-P}$ -Strukturelement geben jedoch die  $^{119}\text{Sn}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten, die mit zunehmender sterischer Belastung des Sn-Atoms anwachsen (Werte der  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ -Kopplung in Klammern):  $t\text{-Bu}_3\text{SnPH}_2$  (625.6),  $t\text{-Bu}_3\text{SnPH}(\text{SiMe}_3)$  (859.0),  $t\text{-Bu}_3\text{SnPH-t-Bu}$  (897.0), **I** (904.4),  $t\text{-Bu}_3\text{SnPHSn}(t\text{-Bu}_2)\text{Cl}$  (920.0),  $t\text{-Bu}_3\text{SnP}(\text{SiMe}_3)_2$  (1027.8),  $t\text{-Bu}_3\text{SnP}(t\text{-Bu})\text{SiMe}_3$  (1111.2 Hz) [6,8].

Verbindung **I** kristallisiert monoklin mit  $a$  915.9(3),  $b$  3274.8(9),  $c$  1137.7(2) pm;  $\beta$  97.68(2)°; Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14);  $V$  3.382 nm<sup>3</sup>;  $Z$  = 4 [9\*].

P-P-Doppelbindungslänge und die Valenzwinkel an den P-Atomen (Fig. 1) sind mit den bei symmetrisch subst. *trans*-Diphosphenen gefundenen Werten vergleichbar [7,10]. Die Atome des *trans*-konfigurierten SnP=PC-Bindungssystems liegen in einer Ebene, die orthogonal zur Ringebene des Arens steht. Der P-Sn-Bindungsabstand liegt in einem, auch bei cyclischen Sn-P-Verbindungen gefundenen Bereich [6,11] (P-Sn-Bindungsabstände acyclischer Verbindungen wurden zuvor noch nicht bestimmt).

Der Versuch,  $t\text{-Bu}_3\text{SnPHLi}$  und  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  in Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{N}$  nach Gl. 2 zum Phosphastannen  $t\text{-Bu}_3\text{SnP}=\text{Sn-t-Bu}_2$  zu kondensieren, blieb erfolglos. Zwar bildet sich das Zwischenprodukt  $t\text{-Bu}_3\text{SnPHSn}(t\text{-Bu}_2)\text{Cl}$  (Fp. 159°C; Ausb. 58.8%), das jedoch weder mit  $\text{Et}_3\text{N}$  noch mit Lithiumorganylen zur gewünschten Verbindung dehydrochloriert werden konnte: Mit  $\text{Et}_3\text{N}$  oder  $t\text{-BuLi}$  erfolgt keine Reaktion,  $n\text{-BuLi}$  reagiert unter LiCl-Eliminierung und Sn-Alkylierung des  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}$ -Restes.

**Dank.** Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. Der Fa. Höchst AG/Werk Knapsack, D-5030 Hürth, danken wir für eine Chemikalienspende.

## Literatur

- 1 P. Jutzi und U. Meyer, Phosphorus and Sulfur, 40 (1988) 275.
- 2 L.N. Markovski, V.D. Romanenko und A.V. Ruban, Phosphorus and Sulfur, 30 (1987) 447.
- 3 E. Niecke, O. Altmeyer und M. Nieger, J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1988), 945.
- 4 H.P. Schumann, P. Jutzi und M. Schmidt, Angew. Chem., 77 (1965) 812; H.P. Schumann, P. Jutzi und M. Schmidt, *ibid.*, 77 (1965) 912.
- 5 Hergestellt durch Reaktion von Tri-*t*-butylstannylphosphin [6] mit äquimolaren Mengen einer 1.6 M Lösung von Lithiummethyl.
- 6 D. Hänssgen, H. Aldenhoven und M. Nieger, J. Organomet. Chem., 367 (1989) 47.
- 7 A.H. Cowley und N.C. Norman in Progress in Inorganic Chemistry, Bd. 34, S.3ff, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- 8 D. Hänssgen und H. Aldenhoven, noch unveröffentlicht.
- 9 Röntgenstrukturanalyse von **I** ( $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{P}_2\text{Sn}$ ):  $M$  = 597.4; violette Kristalle ( $0.2 \times 0.25 \times 0.4$  mm<sup>3</sup>);  $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$  0.86 mm<sup>-1</sup>;  $d_{10} = 1.17$  g/cm<sup>3</sup>; 4423 symmetrie-unabhängige Reflexe ( $2\theta_{\text{max.}} 45^\circ$ ), davon 3088 mit  $|F| > 4\sigma(F)$  zur Strukturlösung (Patterson-Methode) und -verfeinerung (298 Parameter) verwendet; C-, P- und Sn-Atome anisotrop, H-Atome mit einem "riding"-Modell verfeinert;  $R$  = 0.048 ( $R_w = 0.043$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002F^2$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53945, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 10 P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 894; A. Dubourg, J.-P. Declercq, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret, M. Lazraq, *Acta Cryst., C*, 44 (1988) 2004.
- 11 B. Mathiasch und M. Dräger, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 814; A.H. Cowley, S.W. Hall, C.M. Nunn und J.M. Power, *ibid.*, (1988) 874.