

Journal of Organometallic Chemistry, 367 (1989) 47–53
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09694

Darstellung und Struktur t-Butyl-substituierter Zinn-Phosphorverbindungen

Dieter Hänssgen ^{*}, Heinz Aldenhoven und Martin Nieger

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 6. Dezember 1988)

Abstract

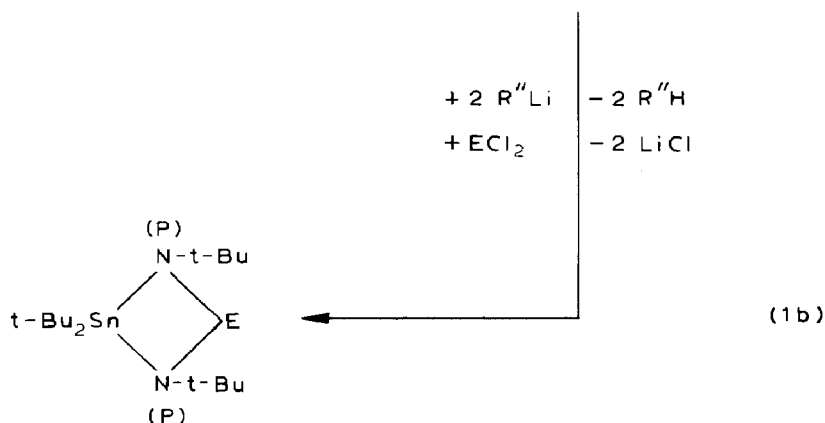
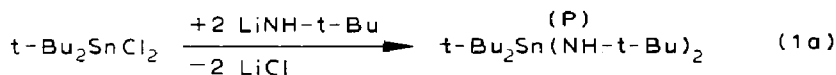
The primary and secondary stannylphosphines $t\text{-Bu}_3\text{SnPHR}$ (Ia,b) (a: R = H; b: R = t-Bu) have been prepared by the reactions of tri-t-butylchlorostannane with alkali phosphides NaPH_2 and LiPH-t-Bu , respectively. With di-t-butyl-dichlorostannane and LiPH-t-Bu , the diphosphadistannetan $(t\text{-Bu}_2\text{SnP-t-Bu})_2$ (II) is formed in a condensation reaction, and not the PH-substituted tin compound. The NMR spectra (^1H , ^{31}P , ^{119}Sn) of these new compounds are described. The ring compound II has been further characterized by X-ray diffraction (space group $C2/m$, $Z = 2$).

Zusammenfassung

Primäre und sekundäre Stannylphosphine $t\text{-Bu}_3\text{SnPHR}$ (Ia,b) (a: R = H; b: R = t-Bu) wurden durch Reaktion von Tri-t-butylchlorstannan mit Alkalimetallphosphiden NaPH_2 bzw. LiPH-t-Bu hergestellt. Mit Di-t-butyl-dichlorstannan und LiPH-t-Bu entsteht kein PH-substituiertes Stannylphosphin, sondern in einer Kondensationsreaktion das Diphospha-distannetan $(t\text{-Bu}_2\text{SnP-t-Bu})_2$ (II). Die NMR-Spektren (^1H , ^{31}P , ^{119}Sn) der neuen Verbindungen werden mitgeteilt. Ringverbindung II wurde zusätzlich durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert (Raumgruppe $C2/m$, $Z = 2$).

Einleitung

Organodichlorstannane R_2SnCl_2 reagieren mit Lithiumamiden LiNHR' in Abhängigkeit von der Art der Organylsubstituenten R und R' zu unterschiedlichen Zinn-Stickstoffverbindungen. Mit n-Alkylresten entstehen thermolabile Bis(alkylamino)stannane, $\text{R}_2\text{Sn}(\text{NHR}')_2$, die bei Raumtemperatur unter Alkylaminabspaltung zu Cyclotristannazanen kondensieren [1]. Ist R oder R' ein sperriger Rest, z.B. t-Butyl, erfolgt die Kondensation erst bei höherer Temperatur, und anstelle von Cyclotristannazanen bilden sich Cyclodistannazane [2,3]. Sind R und R' t-Butyl-



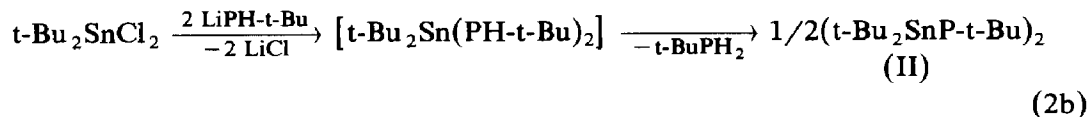
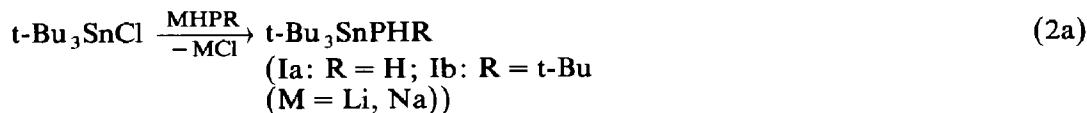
reste, endet die Reaktion auf der Stufe des Bis(t-butylamino)stannans $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{NHt-Bu})_2$ [4] (Gl. 1a).

Zur Klärung der Frage, ob auch bei Zinn-Phosphorverbindungen entsprechende, Konstitution und Reaktivität beeinflussende Substituenteneffekte auftreten, untersuchten wir die Reaktionen von sterisch gehinderten Chlorstannanen mit Alkalimetallphosphiden. Ziel war, P-H-substituierte Stannylophosphine zu synthetisieren und ggf. analog Gl. 1b zu derivatisieren [4–6].

Ergebnisse und Diskussion

Reaktion von Chlorstannanen $t\text{-Bu}_3\text{SnCl}$ und $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ mit Alkaliphosphiden NaPH_2 und LiPH-t-Bu

Die doppelte Umsetzung von Tri-t-butylchlorstannan mit Alkaliphosphiden NaPH_2 oder LiPH-t-Bu in 1,2-Dimethoxyethan liefert nach Gl. 2a die P-H-funktionellen Stannylophosphine $t\text{-Bu}_3\text{SnPH}_2$ (Ia) bzw. $t\text{-Bu}_3\text{SnPH-t-Bu}$ (Ib). Im Unterschied zu den homologen Methylzinnverbindungen Me_3SnPH_2 [7] und $\text{Me}_3\text{SnPH-t-Bu}$ [8], die leicht unter PH_3 - bzw. $t\text{-BuPH}_2$ -Abspaltung kondensieren, sind Ia und Ib bei Raumtemperatur beständig und können im Vakuum unzersetzt destilliert werden. Bei der Reaktion von Di-t-butyl-dichlorstannan mit LiPH-t-Bu reicht dagegen die kinetische Stabilisierung durch die $t\text{-Bu}_2\text{Sn}$ -Gruppe nicht mehr aus, um die Reaktion auf der Stufe des sekundären Diphosphastannans $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{PH-t-Bu})_2$ zu beenden. Stattdessen bildet sich durch Kondensation das Diphosphadistannan II (Gl. 2b):



Die gewünschte Verbindung $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{PH-}t\text{-Bu})_2$ ist NMR-spektroskopisch als Intermediat nachweisbar; ihre Bildung aus den Edukten und die nachfolgende Kondensation zum Diphospha-distannetan II verlaufen jedoch mit vergleichbarer Geschwindigkeit, so daß eine Reindarstellung unter den angewandten Bedingungen nicht möglich ist.

Ia,b und II bilden farblose Kristalle mit guter (Ia,b) bzw. geringer Löslichkeit (II) in den gebräuchlichen polaren und apolaren Solventien. Durch Luftsauerstoff werden Ia und Ib rasch oxidiert; II reagiert nur langsam und kann bequem an der Luft gehandhabt werden. Lithiummethyl metalliert Ia und Ib zu P-Lithio-Salzen, die mit Elementchloriden, z.B. Chlorphosphanen, weiter derivatisiert werden können. Über diese Reaktionen werden wir an anderer Stelle noch gesondert berichten.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Zusammensetzung und Konstitution von Ia,b und II folgen aus den Ergebnissen der Elementaranalyse und spektroskopischen Untersuchungen (MS, NMR, IR; s. Tab. 1 und exp. Teil). Die NMR-Spektren (^1H , ^{31}P , ^{119}Sn) der PH-funktionellen Stannyolphosphine Ia und Ib zeigen weitgehende Parallelen zu den Spektren der Trimethylzinn-Derivate Me_3SnPH_2 [7] bzw. Me_3SnPHPh [9]. Das gilt insbesondere für die Signale des Sn-P-H-Strukturelements, die das zu fordernde Aufspaltungsmuster mit gut korrelierbaren chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten aufweisen. Die für die Konstitution und Struktur relevanten NMR-Daten der Ringverbindung II werden im folgenden näher erörtert.

Im ^1H -NMR-Spektrum von II registriert man in apolaren Lösungsmitteln (Benzol- d_6 , Toluol- d_8) ein Signal für die Sn-t-Butylprotonen mit zwei zur $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplung gehörenden Satellitenpaaren, deren rel. Int. der natürlichen Häufigkeit der Nuklide $^{117/119}\text{Sn}$ entspricht. Die Signale der P-t-Butylprotonen bilden ein Spektrum höherer Ordnung des Typs $A_9XX'A'_9$, das durch Nah- bzw. Fernkopplung dieser Protonen mit den beiden Phosphoratomen resultiert. Die Halbwertsbreite der Multiplett-Signale ist bei 20°C vergleichsweise groß. Eine sprunghafte Abnahme der Halbwertsbreite tritt beim Erwärmen auf 70°C ein. Das ^{31}P -Spektrum zeigt ein Signal mit den dazu gehörenden Satellitenpaaren der ^{31}P - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplung. Das Triplett im ^{119}Sn -Spektrum entsteht durch ^{119}Sn - ^{31}P -Kopplung mit zwei kernmagnetisch äquivalenten Phosphoratomen.

Zusammenfassend lassen sich die spektroskopischen Daten wie folgt interpretieren: Verbindung II besteht aus einem Vierring mit je zwei äquivalenten Zinn- und Phosphoratomen. Auch Sn-t-Butyl-Gruppen bzw. P-t-Butyl-Gruppen sind kernmagnetisch äquivalent. Die im ^1H -NMR-Spektrum beim Erwärmen beobachtete sprunghafte Abnahme der Halbwertsbreite der Signale des P-t-Bu-Multipletts ist nicht allein mit der Fluiditätszunahme des Lösungsmittels erklärbar. Plausibel ist die Annahme einer Inversion am Phosphoratom, die bei λ^3 -P-Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgen kann [10]. Ab 70°C ist die Inversions-Frequenz bei II offenbar ausreichend groß, daß in der ^1H -NMR-Zeitskala ein scharfes (gemitteltes) Multiplett für die verschiedenartigen Schwingungszustände der Inversion registriert wird. Nach dieser Vorstellung sollte auch durch "Einfrieren" der Inversions-Schwingung ein gut aufgelöstes Spektrum erhalten werden. Die Durchführung einer Tieftemperaturmessung scheiterte jedoch an der Schwerlöslichkeit von II.

Tabelle 1

¹H-, ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-daten der Verbindungen Ia, Ib und II ^a

Verbindung	¹ H	³¹ P	¹¹⁹ Sn
t-Bu ₃ SnPH ₂ (Ia)	27H (SnCCH) δ = 1.28 (s), ³ J(¹ HCC ^{117/119} Sn) = 60/64 Hz 2H (PH) δ = 0.96, ¹ J(¹ H ³¹ P) = 170 Hz	δ = -304.9 (s), ¹ J(³¹ P ^{117/119} Sn) = 599/626 Hz	δ = 31.23 (d) ¹ J(¹¹⁹ Sn ³¹ P) = 954 Hz
t-Bu ₃ SnPH-t-Bu (Ib)	27H (SnCCH) δ = 1.38 (s), ³ J(¹ HCC ^{117/119} Sn) = 58/60 Hz 9H (PCCH) δ = 1.38 (d), ³ J(HCC ^{117/119} Sn) = 12 Hz 1H (PH) δ _A = 4.10 ^b	δ = -94.7 (s) ¹ J(³¹ P ^{117/119} Sn) = 858/898 Hz ¹ J(³¹ P ¹ H) = 195 Hz ³ J(³¹ PCC ¹ H) = 12 Hz	δ = 15.14 (d) ¹ J(¹¹⁹ Sn ³¹ P) = 897 Hz
(t-Bu ₂ SnP-t-Bu) ₂ (II)	36H (SnCCH) δ = 1.58 (s), ³ J(¹ HC ^{117/119} Sn) = 70/74 Hz 18H (PCCH) δ = 1.48 (m), ³ J(¹ HCC ³¹ P) + ⁵ J(¹ HCCPSn ³¹ P) = 12 Hz ^c	δ = -50.93 (s), ¹ J(³¹ P ^{117/119} Sn) = 900/944 Hz	δ = 52.87 (t) ¹ J(¹¹⁹ Sn ³¹ P) = 954 Hz

^a Chemische Verschiebung δ in ppm gegen int. TMS (¹H), ext. 85% H₃PO₄ (³¹P) bzw. ext. Me₄Sn (¹¹⁹Sn) als Standard. ^b B-Teil durch das Signal der t-Butyl-Protonen verdeckt. ^c Siehe Text.

Kristallstrukturanalyse des Diphospha-distannetans (t-Bu₂SnP-t-Bu)₂ (II)

Zur Röntgenstrukturbestimmung wurden Einkristalle von II aus Dioxan gezüchtet. II kristallisiert monoklin mit *a* 12.283(7), *b* 17.617(10), *c* 8.977(4) Å; β 110.44(4)°; Raumgruppe C2/*m* (Nr. 12); Z = 2. Die röntgenographischen Mes-

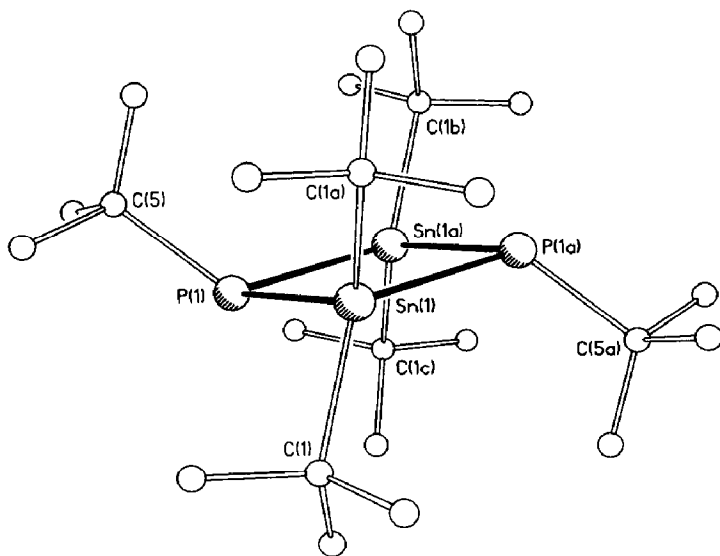


Fig. 1. Molekül des (t-Bu₂SnP-t-Bu)₂ (II). Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in Auswahl: Sn-P 2.556(1), Sn-C 2.232(5), P-C 1.895(9); Sn-P-Sn 88.1(1), P-Sn-P 91.9(1), Sn-P-C 118.5(1), C-Sn-C 111.7(3).

Tabelle 2

Kristallographische Daten von Ringverbindung II^a

Kristalldimension (mm)	0.2 × 0.3 × 0.35	Summenformel	C ₂₄ H ₅₄ P ₂ Sn ₂ · C ₄ H ₈ O ₂
Kristallsystem	monoklin	Molmasse	729.82
Raumgruppe	C2/m (Nr. 12)	d_{r3} (g cm ⁻³)	1.33
Elementarzelle		μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	1.48
<i>a</i> (Å)	12.283(7)	Reflexe	
<i>b</i> (Å)	17.617(10)	gemessen	1778
<i>c</i> (Å)	8.977(4)	symm.-unabhängig	1666
β (°)	110.44(4)	davon verwendet	1499
<i>V</i> (nm ³)	1.820	mit $ F < 4\sigma(F)$	
Formeleinheiten <i>Z</i>	2	verfeinerte Parameter	84
		<i>R</i> (<i>R</i> _w)	0.034 (0.036)
		$(w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002 F^2)$	

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können im Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungs-Nr. CSD 53624, der Autoren und des Zeitschriften-Zitats angefordert werden.

sungen erfolgten bei Raumtemperatur mit Mo-K α -Strahlung (λ 0.71069 Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zum *R*-Wert = 0.034 verfeinert. Eine Zusammenstellung der kristallographischen Daten von II gibt Tabelle 2.

Zinn- und Phosphoratom bilden einen viergliedrigen, nahezu quadratischen Ring. Die vier tertiären C-Atome der Sn-t-Butyl-Gruppen liegen in einer Ebene, die mit der Ringebene einen Winkel von 107.9° bildet. Die zwei tertiären C-Atome der trans-konfigurierten P-t-Butyl-Gruppen sind jeweils um 41.7° aus der Ringebene herausgeknickt (Fig. 1). II unterscheidet sich damit von der homologen Stickstoffverbindung (t-Bu₂SnN-t-Bu)₂, bei der beide N-t-Butyl-Gruppen annähernd in der Ringebene liegen [13].

Mit 2.556(1) Å besitzt die Sn–P-Bindungslänge einen Wert wie er auch bei anderen Sn- λ^3 -P-Verbindungen gefunden wird [11,12]. Eine Korrelation der endocyclischen Bindungswinkel ist nicht möglich, da keine röntgenographischen Daten von anderen Vierringen mit alternierender Sn–P-Atomsequenz vorliegen.

Experimenteller Teil

Analytisches. Mikroelementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium E. Pascher, Oberwinter/Rhein. IR Spektren: Perkin–Elmer 457. NMR: Varian EM 360, EM 390, FT 80 A; Bruker WH 90. Massenspektren (Elektronenstoßmethode): Kratos MS 30 und VG 12-250; Fragmente bezogen auf das Nuklid ¹²⁰Sn, wenn nicht anders vermerkt. Röntgenstrukturanalyse: Vierkreis-Diffraktometer R3m, Fa. Nicolet, Offenbach.

Ausgangsmaterialien. n-BuLi (1.6 *M* in n-Hexan) und t-BuLi (1.6 *M* in n-Pentan) waren Handelsware; NaPH₂ [14], t-BuPH₂ [15], t-Bu₂SnCl₂ [16] und t-Bu₃SnCl [17] wurden in Anlehnung an die Literatur hergestellt.

Tri-*t*-butylstannylphosphin (Ia)

0.56 g (10.0 mmol) NaPH₂ werden bei –78° C in 20 ml NH₃ gelöst und mit 3.25 g (10.0 mmol) t-Bu₃SnCl, gelöst in 10 ml Ether, tropfenweise versetzt. Man rührt

1/2 h und filtriert vom Lithiumchlorid. Nach Eindampfen der Reaktionslösung reinigt man Ia durch Vakuumdestillation.

Ausb. 2.35 g (74% d.Th.); farblose Kristalle, Fp: 65–67°C; Sdp. 56–58°C (10⁻⁴ mbar).

IR (KI, $\bar{\nu}$ in Auswahl): 2960s, 2910s, 2270w, 1460s, 1380s, 1155s, 1010m, 835m, 800s. Hochaufgelöstes MS: Gef. $m/e = 320.1024$ (M^+ , 0.21%) ber. $m/e = 320.1028$ (bezogen auf das Nuklid ¹¹⁶Sn).

Gef.: C, 44.75; H, 9.01. C₁₂H₂₉PSn (323.0) ber.: C, 44.62; H, 9.05%.

t-Butyl-tri-*t*-butylstannylphosphin (Ib)

2.20 g (24 mmol) *t*-BuPH₂ werden in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst und bei –78°C 15.6 ml (24 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und dampft im Vakuum zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 30 ml 1,2-Dimethoxyethan aufgenommen und bei –78°C mit 7.80 g (24 mmol) *t*-Bu₃SnCl versetzt. Man erhitzt das Reaktionsgemisch 4 h auf 85°C und isoliert hierauf Ib durch fraktionierende Vakuumdestillation.

Ausb. 2.70 g (29.6% d.Th.); farblose Kristalle, Fp. 48–50°C, Sdp. 98°C (10⁻⁴ mbar).

IR (KI, $\bar{\nu}$ in Auswahl): 2950s, 2810s, 2700w, 2270m, 1460m, 1380s, 1155s, 1010s, 835m, 800s. Hochaufgelöstes MS: Gef. $m/e = 380.1655$ (M^+ , 1.62%) ber. $m/e = 380.1655$.

Gef.: C, 50.67; H, 9.77; P, 7.80. C₁₆H₃₇PSn (379.2) ber.: C, 50.69; H, 9.84; P, 8.17%.

Trans-1,3-di-*t*-butyl-2,2,4,4-tetra-*t*-butyl-1 λ^3 ,3 λ^3 -diphospha-2,4-distannetan (II)

30 mmol LiPH-*t*-Bu (hergestellt wie vorstehend beschrieben) werden in 50 ml 1,2-Dimethoxyethan aufgenommen und bei –78°C mit 4.56 g (15.0 mmol) *t*-Bu₂SnCl₂ versetzt. Man erhitzt 4 h auf 80°C und dekantiert die Reaktionslösung vom Lithiumchlorid ab. Beim Abkühlen kristallisiert II analysenrein aus.

Ausb. 3.06 g (63.4% d.Th.); farblose Kristalle, Fp. 214°C.

IR (CsI, $\bar{\nu}$ in Auswahl): 2960s, 2840s, 1465s, 1455s, 1375w, 1360m, 1160s, 1015m, 800s, 260s. MS: $m/e = 587$ ($M^+ - t\text{-Bu}$, 14%).

Gef.: C, 44.94; H, 8.48; P, 9.65. C₂₄H₅₄P₂Sn₂ (642.1) ber.: C, 44.94; H, 8.42; P, 9.66%.

Dank

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

Literatur

- 1 W.P. Neumann, Die Organische Chemie des Zinns, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1967, S. 121ff.
- 2 D. Hänssgen und I. Pohl, Angew. Chem., 86 (1974) 676.
- 3 W. Storch, W. Jackstiess, H. Nöth und G. Winter, Angew. Chem., 89 (1977) 494.
- 4 D. Hänssgen, J. Kuna und B. Ross, J. Organomet. Chem., 92 (1975) C49.
- 5 D. Hänssgen, H. Puff und N. Beckermann, J. Organomet. Chem., 293 (1985) 191.
- 6 D. Hänssgen, J. Kuna und B. Ross, Chem. Ber., 109 (1976) 1797.

- 7 A.D. Norman, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 81.
- 8 H. Aldenhoven, *Diplom-Arbeit 1988*, Institut für Anorganische Chemie, D-5300 Bonn.
- 9 P.G. Harrison, S.E. Ulrich und J.J. Zuckermann, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7 (1971) 865.
- 10 A. Rauk, L.C. Allen und K. Mislow, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 453.
- 11 B. Mathiasch und M. Dräger, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 814.
- 12 A.H. Cowley, S.W. Hall, C.M. Nunn und J.M. Power, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 874.
- 13 N. Beckermann, *Dissertation 1986*, Institut für Anorganische Chemie, D-5300 Bonn; H. Puff, D. Hänssgen, N. Beckermann, A. Roloff und W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 14 G. Fritz und H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 385 (1971) 243.
- 15 G. Becker, O. Hundt, M. Rössler und E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 443 (1978) 42.
- 16 S.A. Kandil und A.L. Allred, *J. Chem. Soc.*, (1970) 2987.
- 17 D. Hänssgen, P. Reuter und G. Döllein, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 159.