

Zur Kenntnis funktionalisierter Zinn-Phosphorverbindungen: Darstellung und Reaktionen von Chlorstannylphosphinen

Dieter Hänssgen *, Edith Stahlhut, Heinz Aldenhoven und Armin Dörr

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1,
 W-5300 Bonn (Deutschland)*

(Eingegangen den 29. Juli 1991)

Abstract

Diphosphadistannetanen (${}^1\text{Bu}_2\text{SnPR}'$)₂ (Ia,b) (a: R' = H; b: R' = Me) react with ${}^1\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ by ring cleavage yielding Sn,Sn'-dichloro-distannylphosphines (${}^1\text{Bu}_2\text{SnCl}$)₂PR' (IIa,b). The monochloro-distannylphosphine (${}^1\text{Bu}_2\text{SnCl}$)PH(Sn¹Bu₃) (IIIa) is obtained by reaction of ${}^1\text{Bu}_3\text{SnPHLi}$ with ${}^1\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$. Metathetical reaction of IIb with LiNH¹Bu gives the secondary diamino-distannylphosphine (${}^1\text{Bu}_2\text{SnNH}^1\text{Bu}$)₂PMe (IV), which reacts with ⁿBuLi and Me₂SiCl₂ to give the six-membered stanna heterocycle MeP[Sn(¹Bu₂X¹Bu)N]₂SiMe₂ (V). In the reaction of IIIa with LiN(SiMe₃)₂ the P-stannyl-substituted diphosphadistannetan ${}^1\text{Bu}_2\text{SnP}(\text{H})({}^1\text{Bu}_2)\text{SnPSn}^1\text{Bu}_3$ (VI) is formed in a multistep reaction. The new compounds are characterized by NMR (¹H, ³¹P, ¹¹⁹Sn) and mass spectroscopy.

Zusammenfassung

Diphosphadistannetanen (${}^1\text{Bu}_2\text{SnPR}'$)₂ (Ia,b) (a: R' = H; b: R' = Me) reagieren mit ${}^1\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ unter Ringspaltung zu Sn,Sn'-Dichlor-distannylphosphinen (${}^1\text{Bu}_2\text{SnCl}$)₂PR' (IIa,b). Das Monochlor-distannylphosphin (${}^1\text{Bu}_2\text{SnCl}$)PH(Sn¹Bu₃) (IIIa) ist durch Reaktion von ${}^1\text{Bu}_3\text{SnPHLi}$ mit ${}^1\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ erhältlich. Doppelte Umsetzung von IIb mit LiNH¹Bu führt zum sekundären Diamino-distannylphosphin (${}^1\text{Bu}_2\text{SnNH}^1\text{Bu}$)₂PMe (IV), das mit ⁿBuLi und Me₂SiCl₂ zum sechsgliedrigen Stanna-heterocyclus MeP[Sn(¹Bu₂X¹Bu)N]₂SiMe₂ (V) weiterreagiert. IIIa und LiN(SiMe₃)₂ ergeben in einem Mehrstufenprozeß das P-stannyl-substituierte Disphosphadistannetan ${}^1\text{Bu}_2\text{SnP}(\text{H})({}^1\text{Bu}_2)\text{SnPSn}^1\text{Bu}_3$ (VI). Die neuen Verbindungen werden durch NMR- (¹H, ³¹P, ¹¹⁹Sn) und Massenspektroskopie charakterisiert.

Einleitung

In der Reihe der cyclisch dimeren Zinnpnictide (R₂SnER')₂ (E = N oder P) sind Ringerweiterungs- und -spaltungsreaktionen lediglich am Beispiel der Diazadistannetidine (R₂SnNR')₂ näher untersucht worden [1–3]. Repräsentativ für quantitativ verlaufende Ringspaltungsreaktionen sind ihre Umsetzungen mit Organochlorstannanen und -silanen zu Sn,Sn'-Dichlordistannazanen, die aufgrund

Das Chlorstannylphosphin IIIa läßt sich jedoch in Ausbeuten bis zu 60% durch Reaktion äquimolarer Mengen ${}^t\text{Bu}_3\text{SnPHLi}$ und ${}^t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ nach Gl. 3 herstellen.

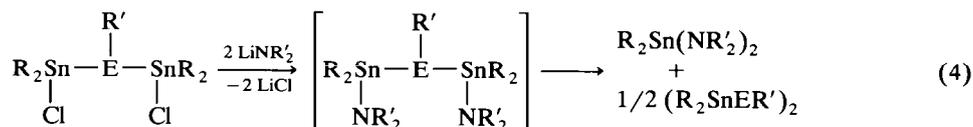
Die Verbindungen IIa, IIb und IIIa bilden farblose, oxidationsempfindliche Kristalle mit guter Löslichkeit in den gebräuchlichen aprotischen Lösungsmitteln. Monomere Konstitution in Lösung und in der Gasphase folgen aus den Ergebnissen der Kryoskopie und den EI-Massenspektren, in denen jeweils das Ion $M^+ - {}^t\text{Bu}$ als Fragment der höchsten Massenzahl auftritt. Die beiden ${}^t\text{Bu}_2\text{SnCl}$ -Gruppierungen von IIa bzw. IIb sind nach Ausweis der NMR-Spektren (${}^1\text{H}$, ${}^{31}\text{P}$, ${}^{119}\text{Sn}$) kernmagnetisch äquivalent. Die beim Übergang IIa \rightarrow IIb beobachtete Tieffeldverschiebung des ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Signals ($\Delta\delta = 131$ ppm) sowie der Anstieg der ${}^{31}\text{P}-{}^{119}\text{Sn}$ -Kopplung ($\Delta J = 153$ Hz) erklärt sich aus der höheren Elektronegativität des Kohlenstoffs gegenüber Wasserstoff und der Valenzwinkelaufweitung am Phosphoratom. Einen entsprechenden Gang in den betreffenden ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Daten findet man auch bei den Diphospha-distannetanen Ia und Ib [4,5]. Das ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Signal von IIIa erscheint bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -313$ ppm, eine—verglichen mit dem Signal der PH-Verbindung ${}^t\text{Bu}_3\text{SnPH}_2$ [4]—erstaunlich geringe Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta = 9$ ppm (üblicherweise bewirkt die Substitution eines H-Atoms am Phosphor durch eine Stannylgruppe eine Hochfeldverschiebung von ca. 30 ppm, z.B.: δ PH_3 (-238); Me_3SnPH_2 (-269); $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{PH}$ (-296); $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{P}$ (-328 ppm) [8]). Der Befund ist formal als Ergebnis zweier gegenläufiger Effekte interpretierbar: Die durch H-/Sn-Austausch verursachte Hochfeldverschiebung wird durch die Tieffeldverschiebung, die aus der Valenzwinkelaufweitung am Phosphor durch die sperrige ${}^t\text{Bu}_2\text{SnCl}$ -Gruppe resultiert, nahezu kompensiert. Durch ${}^{31}\text{P}-{}^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplung mit den kernmagnetisch nicht äquivalenten Zinnatomen der ${}^t\text{Bu}_3\text{Sn}$ - bzw. ${}^t\text{Bu}_2\text{SnCl}$ -Gruppen ist das Signal des Phosphoratoms von IIIa von je zwei Satellitenpaaren mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten flankiert. Im ${}^{119}\text{Sn}$ -Spektrum von IIIa erscheinen die Signale der beiden Sn-Atome durch Kopplung mit dem P-Atom als Dubletts, von denen das zur ${}^t\text{Bu}_2\text{SnCl}$ -Gruppe gehörende durch das Quadrupolmoment des Cl-Atoms stark verbreitert ist.

Reaktionen der Chlor-distannylphosphine IIa, IIb und IIIb mit Lithiumamiden

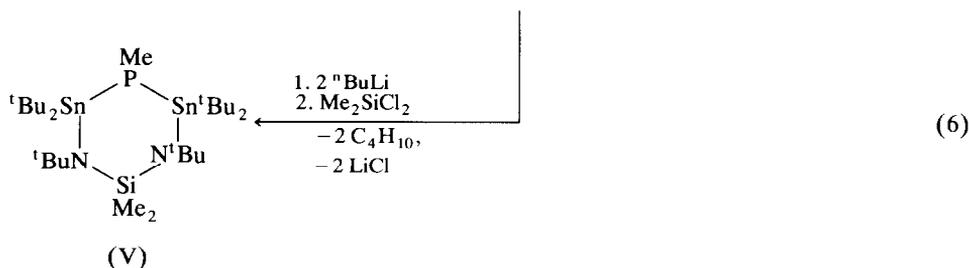
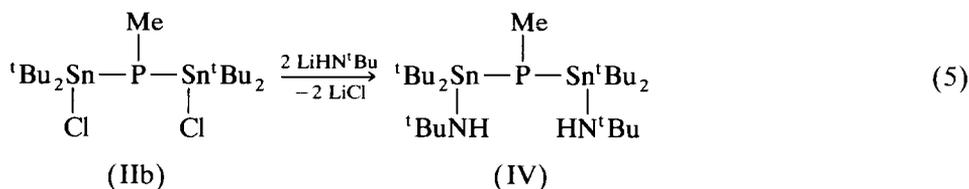
1,3-Dichlor-distannylpnictide $(\text{R}_2\text{SnCl})_2\text{ER}'$ (E = N oder P) erscheinen grundsätzlich für zwei Reaktionstypen prädestiniert:

- 1,2-dipolare Addition ungesättigter Systeme $\text{A}=\text{B}$ unter Insertion in die Sn–E–Sn-Bindungen;
- Substitution der Chloratome unter Erhalt der Sn–E–Sn-Bindungssequenz.

Reaktionen dieser Art wurden im Falle der Zinn-Stickstoffverbindungen durchgeführt, ergaben jedoch nicht immer die erwarteten Produkte. So erhält man bei der Reaktion von Sn,Sn'-1,3-Dichlor-distannazanen mit Lithium-dialkylamiden statt der gewünschten Sn,Sn'-Diamino-distannazane unter Disproportionierung nach Gl. 4 Diaminostannane und Cyclodistannazane [1].



(R = ${}^t\text{Bu}$; R' = Me oder Et; E = N oder P)

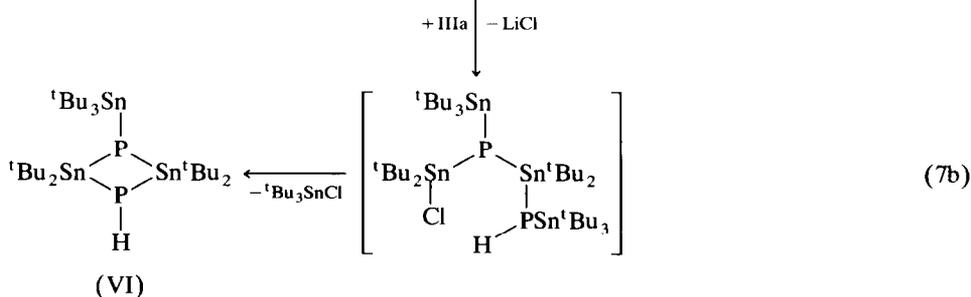
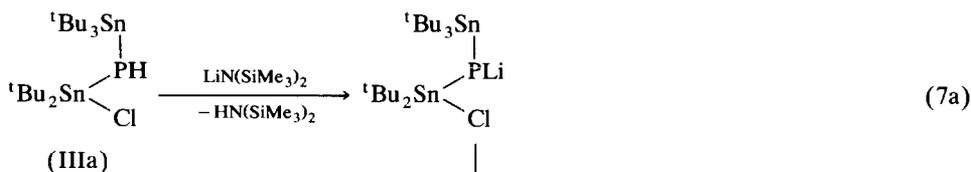


Doppelte Umsetzungen von 1,3-Dichlor-distannylphosphinen IIa und IIb mit Lithiumalkylamiden ergeben unterschiedliche Resultate. Die Reaktion mit der P-H-Verbindung IIa liefert auf noch ungeklärtem Reaktionsweg—wahrscheinlich unter Lithiierung der PH-Funktion und anschließender LiCl-Kondensation—Produktgemische, deren Zusammensetzung z.Z. untersucht wird [7]. Übersichtlicher verlaufen die Reaktionen des P-Methyl-Derivats IIb, das z.B. mit LiNEt_2 in Analogie zur Reaktion des 1,3-Dichlor-distannazan unter Zwischenprodukt-Disproportionierung ein Diphospha-distannetan und Diaminostannan ergibt (Gl. 4). Bei der Umsetzung von IIb mit sterisch gehindertem LiNH^tBu nach Gl. 5 unterbleibt die Disproportionierung, und das gewünschte Sn,Sn'-Diamino-distannylphosphin IV ist als bei Raumtemperatur beständiger Feststoff isolierbar (Ausbeute 80%).

Verbindung IV bildet farblose Kristalle mit guter Löslichkeit in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Kryoskopische Molmassebestimmung und EI-Massenspektrum belegen die monomere Konstitution. Die beiden ${}^t\text{Bu}_2$ -(${}^t\text{BuNH}$)Sn-Gruppierungen sind kernmagnetisch äquivalent (${}^1\text{H}$, ${}^{31}\text{P}$, ${}^{119}\text{Sn}$). Gegenüber Kondensations- und Disproportionierungsreaktionen ist IV bemerkenswert inert. Die kinetische Stabilisierung von IV durch insgesamt sechs t-Butylgruppen äußert sich auch bei der Reaktion mit ${}^n\text{BuLi}$, bei der im Unterschied zu anderen Aminostannanen nicht die Sn-Atome alkyliert [9,10], sondern die peripheren N-Atome metalliert werden. Das entstehende N,N'-Dilithio-Derivat ist als Baustein zur Heterocyclensynthese nützlich. Als Beispiel sei hier seine Reaktion mit Me_2SiCl_2 genannt, die nach Gl. 6 den sechsgliedrigen Heterocyclus V ergibt (Ausbeute 53%).

Über Derivatisierungsversuche mit $({}^t\text{Bu}_2\text{SnCl})\text{PH}(\text{Sn}^t\text{Bu}_3)$ (IIIa) haben wir bereits an anderer Stelle berichtet [11]. Experimente mit dem Ziel, IIIa durch baseninduzierte Dehydrochlorierung in das Phosphastannan ${}^t\text{Bu}_3\text{SnP} = \text{Sn}^t\text{Bu}_2$ zu überführen, waren hierbei erfolglos geblieben: Mit Stickstoffbasen (NEt_3 , DBU, DBN) oder ${}^t\text{BuLi}$ erfolgte keine Reaktion, MeLi oder ${}^n\text{BuLi}$ reagierten unter LiCl-Eliminierung und Sn-Alkylierung des ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}$ -Restes. Anknüpfend an diese Untersuchungen haben wir nun IIIa mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ umgesetzt. Auch bei dieser Umsetzung entsteht kein Phosphastannan, sondern in komplexer Reaktionsfolge das unsymmetrisch substituierte Diphospha-distannetan VI neben ${}^t\text{Bu}_3\text{SnCl}$.

Primärschritt dieser Mehrstufenreaktion dürfte die Metallierung von IIIa zum spektroskopisch nachweisbaren P-Lithio-Derivat sein (Gl. 7a), das mit einem weiteren Molekül IIIa unter LiCl-Kondensation und ${}^t\text{Bu}_3\text{SnCl}$ -Eliminierung nach Gl. 7b zum Vierring VI weiterreagiert (Ausbeute 33%).



Zusammensetzung und monomere Konstitution von VI sind durch kryoskopische Molmassebestimmung, das hochaufgelöste EI-Massenspektrum (base peak: $M^+ - {}^t\text{Bu}$, 80%) sowie durch NMR-Spektroskopie belegt (${}^1\text{H}$, ${}^{31}\text{P}$). Die Richtigkeit der aus ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Daten abgeleiteten Konstitutionsdiagnose konnte durch theoretische Spektren, die mit Hilfe des SIMEQ-Simulationsprogramms [12] berechnet wurden, bewiesen werden.

Experimentelles

Analytisches. Mikroelementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium E. Pascher, Oberwinter/Rhein. NMR: Varian EM 360, EM 390, CFT 20, FT 80A; Bruker WH 90, AM 200; chemische Verschiebungen δ in ppm gegen int. TMS (${}^1\text{H}$), ext. H_3PO_4 (${}^{31}\text{P}$) bzw. int. Me_4Sn (${}^{119}\text{Sn}$) als Standard. Massenspektren (Elektronenstoß-Ionisation): Kratos MS 30 und VG 12-250; Fragmente bezogen auf das Nuklid ${}^{120}\text{Sn}$.

Ausgangsmaterialien. ${}^n\text{BuLi}$ (1.6 M in n-Hexan) und MeLi (1.6 M in Ether), Me_2SiCl_2 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ waren Handelsware; ${}^t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ [13], ${}^t\text{Bu}_3\text{SnPH}_2$ [4], Ia [4] und Ib [5] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Bis(di-*t*-butylchlorstannyl)phospin (IIa)

1.50 g (2.82 mmol) Ia werden in 8 ml Toluol suspendiert und bei 0°C mit 1.71 g (5.64 mmol) ${}^t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$, gelöst in 7 ml Toluol, tropfenweise versetzt. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und rührt noch 4 h, wobei eine homogene Lösung entsteht, aus der IIa beim Abkühlen auskristallisiert.

Ausb.: 2.60 g (81% d. Th.); farblose Kristalle, Fp. 178°C .

${}^1\text{H}$ -NMR (C_6D_6): 1.32 (s, 36H, Sn^tBu_2); ${}^3J({}^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 90/94 Hz. ${}^{31}\text{P}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{Et}_2\text{O}$): -296 (s); $J({}^{31}\text{P}^{117/119}\text{Sn})$ 1068/1118 Hz; $J({}^{31}\text{P}^1\text{H})$ 162 Hz. ${}^{119}\text{Sn}$ (C_6D_6): 154.9 (d). MS: $m/e = 511$ ($M^+ - {}^t\text{Bu}$, 1%), 473 ($M^+ - {}^t\text{Bu} - \text{Cl}$, 2%), 417 ($M^+ - 2{}^t\text{Bu} - \text{Cl}$, 3%), 301 (${}^t\text{BuSnClPH}$, 4%). Molmasse (kryoskop. Benzol): 584. Gef.: C, 33.73; H, 6.63. $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{PSn}_2$ (568.7) ber.: C, 33.79; H 6.56%.

Bis(di-t-butylchlorstannyl)methanphospin (Iib)

1.46 g (2.60 mmol) Ib werden in 8 ml Toluol gelöst und bei 0°C mit 1.60 g (5.20 mmol) ${}^1\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ in 4 ml Toluol tropfenweise versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum abdestilliert, worauf Iib beim Abkühlen auf -26°C ausfällt.

Ausb.: 2.40 g (80% d.Th.); farblose Kristalle, Fp. 141°C (Z.).

${}^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1.39 (s, 36H, Sn^tBu), 1.66 (dd, 3H, PMe); ${}^3J({}^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 88/92 Hz; ${}^2J({}^1\text{HC}^{31}\text{P})$ 6 Hz. ${}^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{Et}_2\text{O}$): -165.2 (s); $J({}^{31}\text{P}^{117/119}\text{Sn})$ 1215/1278 Hz. ${}^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6): 125.9 (d). MS: $m/e = 527$ ($M^+ - {}^t\text{Bu}$, 22%), 492 ($M^+ - {}^t\text{Bu}$, $-\text{Cl}$, 58%), 477 ($M^+ - {}^t\text{Bu}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Me}$, 41%), 315 (${}^t\text{Bu}_2\text{SnClPMe}$, 2%). Molmasse (kryoskop. Benzol): 562. Gef.: C, 35.04; H, 6.75. $\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{PSn}_2$ (582.7) ber.: C, 35.11; H 6.71%.

Di-t-butyl-chlorstannyl-tri-t-butylstannyl-phospin (IIIa)

Zu einer Lösung von 4.19 g (13.8 mmol) ${}^1\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ in 25 ml Ether tropft man bei -78°C eine Suspension von 13.8 mmol ${}^1\text{Bu}_3\text{SnPHLi}$ (hergestellt aus 4.47 g ${}^1\text{Bu}_3\text{SnPH}_2$ und 9.0 ml einer 1.6 M Lösung von MeLi in Ether). Man rührt 8 h und dekantiert vom ausgefallenen LiCl. Beim Abkühlen der Lösung auf -26°C fällt IIIa analysenrein aus.

Ausb.: 4.80 g (59% d.Th.); farblose Kristalle, Fp. 159°C .

${}^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1.48 (s, 27H, Sn^tBu_3), ${}^3J({}^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 64.68 Hz; 1.46 (s, 18H, Sn^tBu_2), ${}^3J({}^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 88/92 Hz; $J({}^1\text{H}^{31}\text{P})$ 165 Hz. ${}^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{Et}_2\text{O}$): -313 (s); $J({}^{31}\text{P}^{117/119}\text{Sn})$ 919/1388 Hz. ${}^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6): 46.0 (d, Sn^tBu_3), 169 (d, $\text{Sn}(\text{Cl})^t\text{Bu}_2$). MS: $m/e = 535$ ($M^+ - {}^t\text{Bu}$, 4%), 477 ($M^+ - 2^t\text{Bu}$, 1%), 421 ($M^+ - \text{Sn}^t\text{Bu}_3$, 24%). Molmasse (kryoskop. Benzol): 582. Gef.: C, 39.69; H, 8.13. $\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{ClSn}_2$ (590.3) ber.: C, 40.69; H, 7.85%.

Bis(di-t-butyl-t-butylaminostannyl)methanphosphin (IV)

Zu einer Lösung von 0.28 g (3.8 mmol) ${}^t\text{BuNH}_2$ in 10 ml Ether werden bei Raumtemperatur 2.8 ml einer 1.6 M Lösung von ${}^n\text{BuLi}$ in n-Hexan gegeben. Man kühlt die Lösung auf -78°C und tropft langsam eine Lösung von 1.10 g (1.90 mmol) IIa in 10 ml Ether hinzu. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur wird vom LiCl abdekantiert, das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende Rückstand aus Ether umkristallisiert.

Ausb.: 1.0 g (80% d.Th.); farblose Kristalle, Fp. 124°C (Z.).

${}^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1.55 (s, 36H, Sn^tBu), ${}^3J({}^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 72/74 Hz; 1.42 (s, 18H, N^tBu). ${}^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{Et}_2\text{O}$): -190.5 (s); $J({}^{31}\text{P}^{117/119}\text{Sn})$ 1066/1114 Hz. ${}^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6): 28.0 (s). MS: $m/e = 585$ ($M^+ - \text{H}_2\text{N}^t\text{Bu}$, 1%), 528 ($M^+ - \text{H}_2\text{N}^t\text{Bu}$, ${}^t\text{Bu}$, 14%), 471 ($M^+ - \text{H}_2\text{N}^t\text{Bu}$, -2^tBu , 26%), 414 ($M^+ - \text{H}_2\text{N}^t\text{Bu}$, -3^tBu , 13%), 357 ($M^+ - \text{H}_2\text{N}^t\text{Bu}$, -4^tBu , 26%), 300 ($M^+ - \text{H}_2\text{N}^t\text{Bu}$, -5^tBu , 12%). Molmasse (kryoskop. Benzol) 638. Gef.: C, 45.77; H, 9.06; N, 4.27. $\text{C}_{25}\text{H}_{59}\text{N}_2\text{PSn}_2$ (656.1) ber.: 44.84; H, 8.85; N, 3.75%.

1,3,4,4,6,6,-Hexa-t-butyl-perhydro-2,2,5-trimethyl-1,3,5,2,4,6-diazaphosphasiladi-stannin (V)

Zu einer Lösung von 3.70 g (5.60 mmol) IV in 10 ml Ether werden bei -78°C 7.3 ml (11.2 mmol) einer 1.6 M Lösung von ${}^n\text{BuLi}$ in n-Hexan getropft. Man rührt 4 h bei Raumtemperatur und tropft dann die Lösung des N-Lithiosalzes zu einer

auf -78°C gekühlten Lösung von 0.70 g Me_2SiCl_2 (5.60 mmol) in 5 ml Ether. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 h bei 30°C gerührt, vom LiCl abdekantiert und V nach Einengen und Abkühlen der Reaktionslösung auf -26°C ausgefällt.

Ausb.: 2.1 g (53% d.Th.), farblose Kristalle, Fp. 125°C (Z.).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1.06 (s, 6H, SiMe); 1.34 (s, 18H, N^tBu); 1.54 (s, 36H, Sn^tBu), $^3J(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 62/66 Hz. $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{Et}_2\text{O}$): -222 (s); $J(^{31}\text{P}^{117/119}\text{Sn})$ 771/806 Hz. $^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6): 48.0 (s). MS: $m/e = 601$ ($M^+ - ^1\text{C}_4\text{H}_8$, $-^t\text{Bu}$, 17%), 586 ($M^+ - ^1\text{C}_4\text{H}_8$, $-^t\text{Bu}$, $-\text{Me}$, 5%), 528 ($M^+ - 3^t\text{Bu}$, $-\text{Me}$, 58%), 472 ($M^+ - ^1\text{C}_4\text{H}_8$, -3^tBu , $-\text{Me}$, 77%), 414 ($M^+ - 5^t\text{Bu}$, $-\text{Me}$, 26%). Gef.: C, 45.53; H, 8.91; N, 3.93. $\text{C}_{27}\text{H}_{63}\text{N}_2\text{PSiSn}_2$ (712.3) ber.: C, 45.63; H, 8.92; N, 3.75%.

2,2,4,4,-Tetra-*t*-butyl-1-tri-*t*-butylstannyl-1,3,2,4-disphosphadi-stannetan (VI)

Zu einer Suspension von 1.30 g (2.20 mmol) IIIa in 10 ml Ether werden bei -78°C 0.37 g (2.2 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (hergestellt aus 0.35 g $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ und 1.5 ml (2.2 mmol) 1.6 *M* MeLi in Ether) in 10 ml Ether getropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht zunächst eine homogene Lösung, aus der nach 2 h LiCl ausfällt. Nach Abtrennen vom LiCl wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen. Bei -26°C kristallisiert VI innerhalb mehrerer Wochen aus.

Ausb.: 0.3 g (33% d.Th.), farblose Kristalle, Fp. 200°C (Z.).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1.12 (s, 27H, Sn^tBu_3), $^3J(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 64/68 Hz; 1.18 (s, 36H, Sn^tBu_2); $^3J(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 72/74 Hz. $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{Et}_2\text{O}$): -258 (d, PH), $J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ 146 Hz, $J(^{31}\text{P}^{117/119}\text{Sn})$ 579/606 Hz; -294 (d, PSn^tBu_3), $J(^{31}\text{P}^{117/119}\text{Sn})$ 962/1007 Hz, $^2J(^{31}\text{PSn}^{31}\text{P})$ 48.7 Hz. MS: $m/e = 765$ ($M^+ - ^t\text{Bu}$, 80%), 709 ($M^+ - 2^t\text{Bu}$, 18%), 651 ($M^+ - 3^t\text{Bu}$, 22%), 595 ($M^+ - 4^t\text{Bu}$, 9%), 537 ($M^+ - 5^t\text{Bu}$, 29%), 423 ($M^+ - 7^t\text{Bu}$, 60%). Molmasse (kryoskop. Benzol): Gef.: 785, ber.: 818.9.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. Der Fa. Hoechst AG, Werk Knapsack, W-5300 Hürth, danken wir für ein Chemikalien-spende.

Literatur

- 1 D. Hänssgen und I. Pohl, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 676; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 607; *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2798.
- 2 W. Storch, W. Jackstiess, H. Nöth und G. Winter, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 494; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 478.
- 3 D. Hänssgen, J. Kuna und B. Ross, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1797.
- 4 D. Hänssgen, H. Aldenhoven und M. Nieger, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 47; *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1837.
- 5 D. Hänssgen und H. Aldenhoven, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1833.
- 6 J. Kuna, Dissertation, Universität Bonn, 1976.
- 7 A. Dörr, Diplomarbeit Bonn, 1990.
- 8 H. Schumann und H.J. Kroth, *Z. Naturforsch., Teil B*, 32 (1977) 876.
- 9 D. Hänssgen, H. Puff und N. Beckermann, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 191.
- 10 D. Hänssgen, P. Reuter und G. Dölein, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 159.
- 11 D. Hänssgen, H. Aldenhoven und M. Nieger, *J. Organomet. Chem.*, 375 (1989) C9.
- 12 SIMEQ Varian, C.W.F. Kort, Laboratory of Organic Chemistry, University of Amsterdam.
- 13 S.A. Kandil und A.L. Allred, *J. Chem. Soc.*, (1970) 2987.