

Journal of Organometallic Chemistry, 423 (1992) 339–350
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22240

Darstellung und Struktur von $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$ —ein Sechsringchelate mit Sesselkonformation und $\text{P}=\text{O} \cdots \text{Sn}(\text{Cl})\text{Me}_2\text{CH}_2$ -trigonaler Bipyramide am Lewis-aciden Zinn

Ute Kolb *, Martin Dräger *

*Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität, Becher-Weg
24, W-6500 Mainz (Deutschland)*

Elke Fischer und Klaus Jurkschat ^{1,*}

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Wissenschaftsbereich Allgemeine
und Anorganische Chemie, Weinbergweg 16, O-4020 Halle / Saale (Deutschland)*

(Eingegangen den 15. Juli 1991)

Abstract

The title compound $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$ (**2**) has been synthesized by reaction of the new functional Grignard reagent $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{MgCl}$ with Me_3SnCl and subsequent treatment with Me_2SnCl_2 . **2** crystallizes in the non-centrosymmetric orthorhombic space group $P2_12_12_1$. The structure was refined to a final *R*-value of 0.0476. The tin atom is pentacoordinated and exhibits a nearly ideal trigonal-bipyramidal coordination ($\text{Sn}-\text{Cl}$ 2.518(3), $\text{Sn} \cdots \text{O}$ 2.371(5) Å). This coordination results from a 6-membered chelate involving a chair conformation. The structure of **2** is compared with analogous compounds containing a $\text{P}=\text{O} \cdots \text{Sn}$ - or $\text{C}=\text{O} \cdots \text{Sn}$ -coordination in the first place and a noncyclic structure, a five-membered chelate ring or a six-membered chelate ring in the second place. The pentavalent structure is retained in solution as has been shown by NMR measurements.

Zusammenfassung

Die Titelverbindung $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$ (**2**) wurde durch Umsetzung der neuen funktionellen Grignardverbindung $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{MgCl}$ mit Me_3SnCl und anschließender Behandlung mit Me_2SnCl_2 synthetisiert. **2** kristallisiert in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Struktur wurde bis zu einem *R*-Wert von 0.0476 verfeinert. Das Sn-Atom liegt fünffach koordiniert vor und weist eine fast ideale trigonal-bipyramidale Koordination

* Mit Teilen der geplanten Dissertation von U. Kolb.

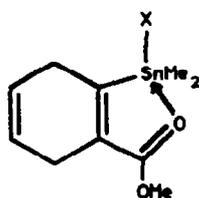
¹ Derzeitige Anschrift: Deakin University, Department of Chemical and Analytical Sciences, Geelong, Victoria, Australia 3217.

auf (Sn-Cl 2.518(3), Sn...O 2.371(5) Å). Diese Koordination ist die Folge einer 6-gliedrigen Chelatbildung in Sesselkonformation. Die Struktur von **2** wird mit analogen Verbindungen verglichen, die einerseits P=O...Sn- oder C=O...Sn-Koordination aufweisen und andererseits offenkettig sind oder ein 5-Ring- bzw. ein 6-Ring-Chelat enthalten. Wie NMR-Messungen zeigen, bleibt die pentavalente Struktur in Lösung erhalten.

Einleitung

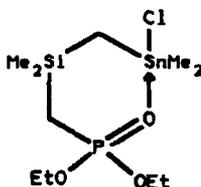
Kürzlich wurde von uns neben der ersten pentakoordinierten Tetraorganozinnverbindung mit O-Koordination [1] (**1a**) eine Reihe von Triorganozinnhalogenverbindungen SnXMe₂-1,4-cyclohexadien-COOMe veröffentlicht [2] (**1b-1e**). Der Einfluss des Halogenliganden auf die Länge der koordinativen Bindung zwischen Sauerstoff und Zinn zeigte sich darin, daß die von Sn-F (**1b**) zu Sn-I (**1e**) abnehmende $d_{\pi-p\pi}$ -Rückbindung eine steigende Lewis-azidität am Sn-Atom und damit eine Verkürzung der Sn...O-Bindung von **1b** zu **1e** bedingt. Dabei ging es auch um die Frage, inwieweit andere Struktureigenschaften, wie z.B. eine sterische Hinderung durch Chelatingröße und voluminöse Reste oder elektronenliefernde, bzw. elektronenziehende Strukturelemente, einen Einfluss ausüben.

Das wesentliche Strukturmerkmal der Verbindungen **1a-1e** ist der infolge einer ungesättigten C=C-Bindung fast ebene fünfgliedrige Chelatingring. Um einen Vergleich des Effektes verschiedener Ringgrößen auf die koordinative Bindung zu ermöglichen, wurde die Verbindung [(Chlorodimethylstannyl)methyl-dimethylsilyl]

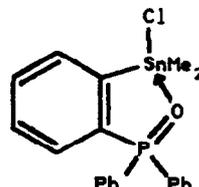


1a - 1e

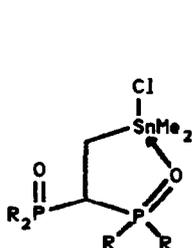
X=Me, F, Cl, Br, I



2

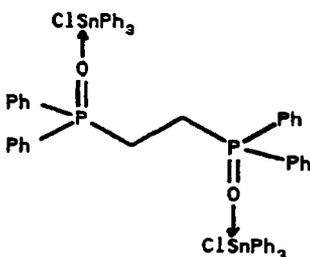


3



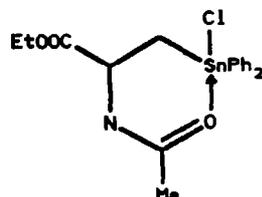
4

R=iPropo



5a (einzentrig)

5b (zweizentrig)



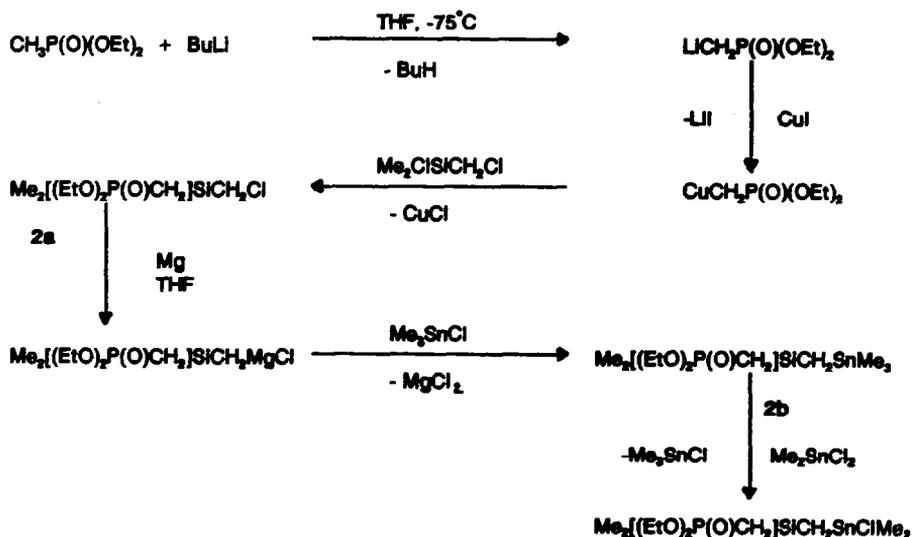
6

methanphosphonsäurediethylester $(C_2H_5O)_2P(O)CH_2Si(CH_3)_2CH_2Sn(CH_3)_2Cl$ (**2**), die in Form eines gesättigten sechsgliedrigen Chelatrings vorliegt, synthetisiert und strukturanalytisch vermessen. Aus bisher veröffentlichten Verbindungen, die ebenfalls die Koordination einer $P=O$ Gruppierung an SnR_3X ($X = Hal, NO_3$) aufweisen [3–5], wurden ferner die folgenden Vergleichsverbindungen ausgewählt. Die Verbindung $Ph_2P(O)C_6H_4SnMe_2Cl$ (**3**) [6] liegt wie **1c** in einem ungesättigten 5-Ring vor und eignet sich hiermit zu einem direkten Vergleich. Der Schritt zum gesättigten 5-Ring ist mit $[(^iPrO)_2P(O)]_2CH_2CH_2SnMe_2Cl$ (**4**) [7] möglich. Über die intermolekular koordinierten ein- und zweizentrierten Verbindungen $SnPh_3Cl(OPPh_2CH_2)_2$ (**5a**) [8] und $[SnPh_3Cl(OPPh_2CH_2)]_2$ (**5b**) [9] kann dann mit Hilfe von $MeC(O)NCH(COOC_2H_5)CH_2SnPh_2Cl$ (**6**) [7] der Kreis zu **2** geschlossen werden.

Synthese und spektroskopische Daten von **2**

Die Synthese von **2** erfolgte im Rahmen unserer Untersuchungen zu γ -funktionellen Grignardverbindungen als Synthesebausteine in der Organoelement-, und hier insbesondere der Organozinn- und Organosiliziumchemie [10,11]. Entsprechend Schema 1 wird Methanphosphonsäurediethylester mit Lithiumbutyl metalliert und anschließend in das kupferorganische Reagenz überführt.

Dieses reagiert in etwa 35-prozentiger Ausbeute mit Chloro(chloromethyl)dimethylsilan zu (Chloromethyldimethylsilyl)methanphosphonsäurediethylester (**2a**), welches sich in einfacher Weise in das entsprechende Grignardreagenz überführen läßt. Umsetzung mit Trimethylchlorstannan liefert die Tetraorganozinnverbindung **2b**, deren Behandlung mit Dimethyldichlorstannan zur Titelverbindung [(Chlorodimethylstannyl)methyl-dimethylsilyl]methanphosphonsäurediethylester (**2**) führt. **2a**



Schema 1.

Tabelle 1

 ^1H , ^{13}C , ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR Daten von $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{R}$ in CDCl_3

R	Kern	Chemische Verschiebungen δ (ppm)						
		1 (CH_3)	2 (CH_2)	3 (P)	4 (CH_2)	5 (CH_2)	6 (CH_2)	7 (R)
Cl (2a)	^1H	0.85	3.60		0.85	-0.18		
	^{13}C	16.2 (6.4)	61.1 (6.3)		11.9 (129.7)	-13.6	30.5 (5.0)	
	^{31}P			28.7				
SnMe_3 (2b)	^1H	1.24	3.95		1.08 (22)	0.10	-0.13	0.05 (53.8)
	^{13}C	16.1 (127.2)	60.6 (6.3)		15.8 (127.2)	0.60 (3.3)	-4.9 (334.9; 4.2)	-8.3 (335.2)
	^{31}P			32.6				6.8 (3.0)
	^{119}Sn							0.71 (71.1)
SnMe_2Cl (2)	^1H	1.30	3.89		1.10 (21.3)	0.20	0.47	6.1
	^{13}C	16.1 (6.1)	62.1 (6.2)		13.20 (120.5)	0.90 (5.4)	4.5	
	^{31}P ^{119}Sn			33.9				-6.0 (54.6)

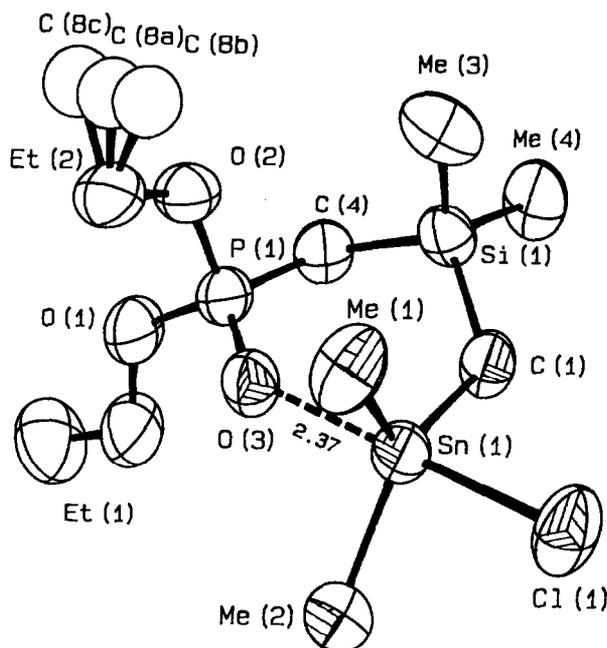


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von **2** mit einem Wahrscheinlichkeitsniveau der Schwingungsellipsoide von 50%.

und **2b** sind farblose, destillierbare Flüssigkeiten, **2** fällt dagegen als farbloser, kristalliner Festkörper an. Die NMR-Daten von **2**, **2a** und **2b** sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Das Zinnatom in **2b** ist tetrakoordiniert, die ^{119}Sn -chemische Verschiebung liegt im erwarteten Bereich. Bemerkenswert ist die kleine $^4J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ -Kopplung von 3 Hz. In der vergleichbaren Verbindung $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_3$ wurde ein deutlich höherer Wert von 23.2 Hz gefunden [12].

Für **2** liegt auf Grund des Lewis-aciden $\text{CH}_2\text{SnClMe}_2$ -Fragments und der donorfähigen $\text{P}=\text{O}$ -Gruppierung pentakoordiniertes Zinn vor. Die beträchtliche ^{119}Sn -Hochfeldverschiebung von -6.0 ppm im Vergleich zum tetrakoordinierten Me_3SnCl ($\delta = +164.2$ ppm [13]) ist Ausdruck dieser Koordinationszahlerhöhung, die sich auch in der im Vergleich zu **2b** größeren $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ -Kopplung von 54.6 Hz niederschlägt. Dieser Wert ist als Summe aus den Teilbeiträgen $^2J(^{119}\text{Sn} \cdots \text{O}-^{31}\text{P})$ und $^4J(^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{Si}-\text{C}-^{31}\text{P})$ aufzufassen. Weitere Beweise für eine $\text{P}=\text{O} \cdots \text{Sn}$ -Koordination in **2** sind die $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{C}^1\text{H}_3)$ -Kopplungen von 71.1 Hz im ^1H -NMR-Spektrum und die $\nu(\text{P}=\text{O})$ von 1175 cm^{-1} im IR-Spektrum (Nujol). Letztere ist gegenüber **2b** um 70 cm^{-1} nach niederen Wellenzahlen verschoben.

Strukturanalyse von **2**

$\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (**2**) weist am Zentralatom Sn eine nahezu ideale trigonale Bipyramide des Koordinationspolyeders auf. Dabei liegen die Kohlenstoffliganden in den äquatorialen und Cl und O in den axialen Positionen. Figur 1 zeigt die Geometrie des Moleküls und die Benennung der Atome. In dieser Abbildung ist auch die in einem Ethylrest des Phosphonsäureesters gefun-

Tabelle 2

Geometrische Größen von 2

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
<i>Koordinationspolyeder</i>			
Sn(1)–C(1)	2.518(3)	Cl(1)–Sn(1)–Me(1)	93.1(3)
Sn(1)···O(3)	2.371(5)	Cl(1)–Sn(1)–Me(2)	94.1(3)
Sn(1)–Me(1)	2.095(8)	Cl(1)–Sn(1)–C(1)	92.7(2)
Sn(1)–Me(2)	2.14(1)	Me(1)–Sn(1)–Me(2)	120.1(4)
Sn(1)–C(1)	2.130(5)	Me(1)–Sn(1)–C(1)	120.3(3)
		C(1)–Sn(1)–Me(2)	118.6(3)
		O(3)···Sn(1)–Cl(1)	178.9(1)
		O(3)···Sn(1)–Me(1)	86.0(3)
		O(3)···Sn(1)–Me(2)	85.8(3)
		O(3)···Sn(1)–C(1)	88.3(2)
Abstand Sn von der Ebene C(1), Me(1), Me(2)			$\Delta = 0.12 \text{ \AA}$
<i>Chelatring</i>			
C(1)–Si(1)	1.856(6)	Sn(1)–C(1)–Si(1)	121.7(3)
Si(1)–C(4)	1.882(7)	C(1)–Si(1)–C(4)	110.0(3)
C(4)–P(1)	1.756(6)	Si(1)–C(4)–P(1)	115.1(3)
P(1)–O(3)	1.480(5)	C(4)–P(1)–O(3)	113.9(3)
<i>Torsionswinkel (°)</i>			
Sn(1)–C(1)–Si(1)–C(4)	–60.5(5)		
C(1)–Si(1)–C(4)–P(1)	59.0(4)		
Si(1)–C(4)–P(1)–O(3)	–41.0(4)		
C(4)–P(1)–O(3)–Sn(1)	24.9(5)		
P(1)–O(3)–Sn(1)–C(1)	–19.9(4)		
O(3)–Sn(1)–C(1)–Si(1)	35.1(4)		
<i>Phosphorsäureester</i>			
P(1)–O(1)	1.567(5)	C(4)–P(1)–O(1)	110.7(3)
O(1)–C(5)	1.42(1)	P(1)–O(1)–C(5)	119.5(5)
C(5)–C(6)	1.46(1)	O(1)–C(5)–C(6)	111.6(7)
P(1)–O(2)	1.560(4)	C(4)–P(1)–O(2)	104.1(3)
O(2)–C(7)	1.47(1)	P(1)–O(2)–C(7)	122.0(5)
C(7)–C(8a)	1.42(2)	O(2)–C(7)–C(8a)	111(1)
C(7)–C(8b)	1.60(4)	O(2)–C(7)–C(8b)	106(1)
C(7)–C(8c)	1.49(4)	O(2)–C(7)–C(8c)	107(2)
		O(1)–P(1)–O(3)	111.1(3)
		O(1)–P(1)–O(2)	113.7(3)
		O(2)–P(1)–O(3)	102.7(3)

dene Fehlordnung zu erkennen, welche im experimentellen Teil näher erläutert wird. Die Bindungslängen und Winkel der wesentlichen Strukturelemente von 2 sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Dabei zeigt die Analyse der endocyclischen Torsionswinkel des Chelatringes eine Sesselkonformation. Dieser Sessel ist partiell abgeflacht, da im Bereich der Bindungen Sn(1)–O(3)–P(1) infolge der Doppelbindung des Sauerstoffs an den Phosphor eine geringere Torsion auftritt. Bei der Untersuchung des Phosphorsäureesters ist eine leichte Verzerrung des Tetraeders zu erkennen: durch die

vorhandene Doppelbindung zu O(3) werden die Winkel C(4)–P(1)–O(3) und O(2)–P(1)–O(3) aufgeweitet und synchron dazu die Winkel C(4)–P(1)–O(2) und O(1)–P(1)–O(2) gestaucht.

Mit Synthese und Strukturanalyse von Verbindung 2 möchten wir Erkenntnisse über den Einfluss der Sterik eines Moleküls auf die Ausbildung einer Fünfkoordination um Sn erhalten. Zur quantitativen Beschreibung des Überganges Vier- zu Fünfkoordination wenden wir eine bereits früher von uns beschriebene Methode [14] an. Dabei berechnet man die Summe der äquatorialen Bindungswinkel ($\Sigma\vartheta_{eq}$), die Summe der axialen Bindungswinkel ($\Sigma\vartheta_{ax}$) und deren Differenz ($\Sigma\vartheta_{eq} - \Sigma\vartheta_{ax}$). Diese Differenz verändert sich, wie in Tabelle 3 zu erkennen ist, vom Tetraeder (0°) zur trigonalen Bipyramide (90°). In Tabelle 3 sind ansonsten die zum Vergleich wichtigen Daten der in der Einleitung genannten Verbindungen 1c–6 aufgelistet.

Die Verbindungen 1c und 3 bilden jeweils einen nahezu planaren ungesättigten fünfgliedrigen Chelatring aus. Dabei ist die Güte der trigonalen Bipyramide in 3 mit P=O als Donorligand etwas besser. Die längeren Bindungsabstände in 3 verursachen jedoch eine starke Ringspannung gegenüber 1c und 2, der das Molekül durch Verkürzung der Sn \cdots O- und P=O-Bindungen begegnet (P=O(2) – P=O(3) = 0.13 Å). Daß in 3 eine beträchtliche Ringspannung vorliegt, ist an einem hohen Temperaturkoeffizienten des Sauerstoffs senkrecht zur Ringebene zu erkennen, d.h. der Sauerstoff drängt nach oben und unten aus der Ringebene heraus und verursacht so eine Fehlordnung [6]. Die Summe der Bindungslängen Sn–Cl und Sn \cdots O liegt 0.1 Å unter der in 1c.

Beim Vergleich von 3 mit 4 wird der Schritt vom ungesättigten zum gesättigten Chelatfünfring gemacht, der in einer twist-Konformation vorliegt. Hier fällt der Zwang zur Planarität weg, da lediglich die Bindung P=O-Doppelbindungscharakter besitzt. Durch die verringerte sterische Spannung verlängert sich der P=O-Abstand auf einen Wert, der innerhalb der Fehlergrenzen auch in 2 gefunden wurde. Auch die Länge der koordinativen Bindung erhöht sich etwas, so daß die Summe der axialen Bindungslängen wieder wie in 1c und 2 vorliegt.

Geht man noch einen Schritt weiter und betrachtet Strukturen mit intermolekularer Sn \cdots O-Koordination 5a und 5b, in denen eine sterische Hinderung nicht vorliegen dürfte, so ist eine weitere Verkürzung der Sn \cdots O-Bindung zu beobachten. Dabei liegt die Einzentrenstruktur 5a noch etwas unter dem Sn \cdots O-Abstand der verbrückten Struktur 5b. Die P=O-Bindungslängen weisen abhängig davon den gegenläufigen Effekt auf.

Die wiederum cyclische Verbindung 6 kommt 2 in ihrer Struktur sehr nahe. Beide bilden einen gesättigten sechsgliedrigen Chelatring aus und unterscheiden sich im wesentlichen im Bindungspartner des koordinativen Sauerstoffs. Die Bindungslängen Sn–Cl und Sn \cdots O sind innerhalb der Fehlertoleranz gleich. Dabei weist Verbindung 6 kürzere Bindungsabstände im Chelatring auf und liegt in einer Halbsessel-Konformation vor. Die längeren Bindungsabstände im Chelatring der Verbindung 2 führen zur Ausbildung einer Sessel-Konformation.

Wie aus Tabelle 3 zu ersehen, steigt die Güte der trigonalen Bipyramide mit steigendem Abstand des Chlor-Atoms von Zinn-Atom. Dabei wandert das Zentralatom immer mehr in die Ebene der äquatorialen C-Atome. Berechnet man die Summe der Abstände Sn–Cl und Sn \cdots O, so ergibt sich für die zyklischen Strukturen mit Ausnahme des partiell fehlgeordneten 3 (4.81 Å) ein Bereich von

Tabelle 3

Übergang vom Tetraeder zur trigonalen Bipyramide ($\Sigma\nu_{\text{eq}}$ und $\Sigma\nu_{\text{ax}}$ (deg), $\Delta\text{Sn}(\text{plane})$ (Å), Abstände Sn-Cl, Sn...O und deren Summe $\Sigma(\text{Sn-Cl, Sn}\cdots\text{O})$ (Å) in den Verbindungen 1c-6

Verbindung	$\Sigma\nu_{\text{eq}}$	$\Sigma\nu_{\text{ax}}$	$\Sigma\nu_{\text{eq}} - \Sigma\nu_{\text{ax}}$	$\Delta\text{Sn}(\text{plane})$	Sn-Cl	Sn...O	$\Sigma(\text{Sn-Cl, Sn}\cdots\text{O})$	P=O
Tetraeder	328,5	328,5	0	0,71				
1c	353,0(6)	296,4(5)	57(1)	0,33	2,432(1)	2,470(3)	4,90	-
3	354,6(9)	293,5(5)	61(1)	0,29	2,453(3)	2,357(9)	4,81	1,347(9)
4	356,5(11)	288,5(9)	68(2)	0,23	2,482(3)	2,444(6)	4,93	1,475(6)
5b	357,7(8)	285,4(6)	72(1)	0,18	2,475(2)	2,357(3)	4,83	1,487(3)
5a	357,7(11)	285,2(7)	73(2)	0,19	2,489(3)	2,346(6)	4,84	1,496(7)
6	358,4(9)	282,7(6)	76(2)	0,16	2,522(2)	2,368(5)	4,89	-
2	359,0(10)	279,9(8)	79(2)	0,12	2,518(3)	2,371(5)	4,89	1,480(5)
trig. Bipy.	360	270	90	0,00				

4.89 bis 4.93 Å. Darunter liegen die offenkettigen Verbindungen mit 4.83 und 4.84 Å. Es ist zu erkennen, daß die koordinative $\text{Sn} \cdots \text{O}$ -Bindung als flexiblere Bindung die von der Sterik verursachten Spannungen weitgehend abfängt und diese nicht vollständig an die $\text{Sn}-\text{Cl}$ -Bindung weiterreicht.

Experimenteller Teil

Die synthetischen Arbeiten wurden, falls erforderlich unter einer Argonatmosphäre ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und unmittelbar vor Verwendung destilliert. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit den Spektrometern AC80 und WP200 der Firma Bruker, wobei die chemischen Verschiebungen für ^1H - und ^{13}C auf TMS, für ^{31}P auf 85-prozentige H_3PO_4 und für ^{119}Sn auf Me_4Sn bezogen wurden. Die Ausgangsverbindungen Chloro(chloromethyl)dimethylsilan [15], Methanphosphonsäurediethylester [16], Dimethyldichlorstannan [17] und Trimethylchlorstannan [17] wurden nach Literaturverfahren synthetisiert.

(Chloromethyldimethylsilyl)methanphosphonsäurediethylester (2a)

Zu 0.05 mol BuLi, gelöst in 30 ml THF, tropft man bei -78°C 7.6 g (0.05 mol) Methanphosphonsäurediethylester. Es wird 15 min gerührt und anschließend fügt man 9.5 g (0.05 mol) CuI zu. Es wird eine weitere Stunde bei -78°C gerührt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbt. Diese Lösung tropft man bei -40°C unter Rühren zu 10.8 g (0.075 mol) Chloro(chloromethyl)dimethylsilan, gelöst in 50 ml THF, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 6 h. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 80 ml Ether versetzt. Es wird mit verdünnter HCl hydrolysiert, vom farblosen Niederschlag filtriert und die wäßrige Phase mit Ether extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über CaCl_2 wird der Ether entfernt und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Es resultieren 4.5 g (34.5% d.Th.) **2a**, Kp. $76-78^\circ\text{C}$ (0.3 Torr). Analysen: Gef.: C, 37.25; H, 7.90; Cl, 13.54. $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{ClSiO}_3\text{P}$ (259.45) ber.: C, 37.00; H, 7.70; Cl, 13.66%.

[(Trimethylstannyl)methyl-dimethylsilyl]methanphosphonsäureester (2b)

Eine frisch zubereitete Grignardlösung aus 0.45 g (20.57 mmol) Magnesiumspänen und 4.9 g (18.89 mmol) **2a** in 50 ml THF wird unter Rühren mit 3.72 g (18.83 mmol) Trimethylchlorstannan, gelöst in 40 ml THF, versetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Dann destilliert man das Lösungsmittel ab und gibt 100 ml Ether zu. Man hydrolysiert mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung und trennt die dabei entstehenden zwei Phasen. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über CaCl_2 , destilliert dann das Lösungsmittel ab und fraktioniert das Rohprodukt im Vakuum. Es resultieren 1.7 g (23% d.Th.) **2b** als farbloses Öl, Kp. $115-120^\circ\text{C}$ (0.01 Torr). Analysen: Gef.: C, 34.05; H, 7.43. $\text{C}_{11}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{PSiSn}$ (386.87) ber.: C, 34.15; H, 7.50%.

[(Chlorodimethylstannyl)methyl-dimethylsilyl]methanphosphonsäurediethylester (2)

1 g (2.58 mmol) **2b** und 0.57 g (2.58 mmol) Me_2SnCl_2 werden 16 h auf 60°C erhitzt. Anschließend wird das gebildete Me_3SnCl im Ölpumpenvakuum (0.1 Torr)

Tabelle 4

Kristallographische Daten von **2** und Details der Strukturbestimmung

<i>Kristalldaten</i> (Mo-K _{α1} , λ 0.70926 Å, 22°C)	
Summenformel, Molmasse	C ₁₀ H ₂₆ Cl ₁ O ₃ P ₁ Si ₁ Sn ₁ , 407.52
Kristallform, Farbe	Quader mit abgeschrägten Kopfflächen, farblos
Flächenindizes (Abstand vom Ursprung)	{1 0 1} (0.21 mm), {1 0 - 1} (0.23 mm), {1 1 - 1} (0.50 mm)
Symmetrie, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Gitterkonstanten	<i>a</i> 10.410(3), <i>b</i> 12.886(6), <i>c</i> 13.897(1) Å
EZ-Inhalt, EZ-Volumen	<i>Z</i> = 4, <i>V</i> 1864.2(6) Å ³
Dichten	<i>d</i> _{rönt} 1.426, <i>d</i> _{exp} 1.466 g/cm ³
<i>Datensammlung</i> (Mo-K _α , λ 0.71069 Å, Graphitmonochromator, 22°C)	
Messbereich	θ = 1.5–30°, sin θ _{max} /λ = 0.7035 Å ⁻¹
Intensitätsabfall	10%, Direktanpassung
Reflexanzahl	unabhängig: 3048, verwendet: 2546 mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)
Absorptionskorr. (numerisch mit Flächenindizes)	μ 15.26 cm ⁻¹ , Transmissionsbereich 0.6133–0.4894
<i>Strukturlösung und -verfeinerung</i>	
Strukturlösung	Sn durch Patterson-, übrige Atome durch Fourier-Synthese
H-Atome	H-Atome reitend in festem Abstand zu C
Wahl der therm. Parameter	Nicht H-Atome anisotrop, H- Atome isotrop mit fixiertem Wert <i>U</i> = 0.08; fehlgeordnetes C-Atom isotrop
Param.-Zahl (Refl./Param.)	160 (16)
End-R-Werte	<i>R</i> = 0.0476, <i>R</i> _g = 0.0624
Enantiomorphie	<i>R</i> _{g2} / <i>R</i> _{g1} = 1.0817
Gewichtung	<i>w</i> ⁻¹ = (σ ² (<i>F</i>) + 0.007712 <i>F</i> ²)
höchste Diff.-Four.-Max.	0.092 e ⁻ /Å ³ nahe Sn

entfernt. Der Rückstand wird aus Ether umkristallisiert und liefert 0.7 g (70% d.Th.) **2** in Form farbloser Kristalle, Fp. 69–70°C. Analysen: Gef.: C, 29.60; H, 6.35. C₁₀H₂₆ClO₃PSiSn (407.52) ber.: C, 29.48; H, 6.38%.

Kristalle von **2** wurden aus CH₂Cl₂/Heptan gewonnen. Zur Präparation wurde ein Quader von 1.52 × 0.46 × 0.42 mm³ in eine Glaskapillare geklebt. Die anhand der Schwebemethode in Polywolframatlösung ermittelte Dichte ist neben anderen kristallographischen Daten Tabelle 4 zu entnehmen, Tabelle 5 enthält die gefundenen Lage und Temperaturparameter.

Die Sammlung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem Vierkreisdiffraktometer (ω/2θ-scan) CAD4 der Firma Enraf-Nonius. Rechnungen wurden im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Mainz (HB-DPS-8/70) mit SHELX-76, SHELX-86 und lokalen Programmen durchgeführt. Zeichnung mit ORTEP. Listen der berechneten und gemessenen Strukturparameter sowie Tabellen der vollständigen Lage- und Temperaturparameter können angefordert werden.

Tabelle 5

Atomlagen und äquivalente isotrope U von **2**

6-Ring- Atome	exocyclische Atome	x	y	z	U_{eq}^a	
Sn(1)	Cl(1)	-0.5652(2)	-0.9294(1)	-0.9626(1)	0.095(1)	
		-0.76023(4)	-0.87080(2)	-0.87016(2)	0.0575(1)	
	Me(1)	-0.6901(9)	-0.9287(7)	-0.7394(5)	0.092(4)	
	Me(2)	-0.8909(10)	-0.9609(7)	-0.9540(6)	0.095(5)	
C(1)		-0.7310(7)	-0.7122(4)	-0.9077(4)	0.066(2)	
Si(1)		-0.7684(1)	-0.6053(1)	-0.8227(1)	0.0625(7)	
	Me(3)	-0.6716(9)	-0.6141(8)	-0.7099(7)	0.102(6)	
	Me(4)	-0.7359(11)	-0.4796(4)	-0.8869(7)	0.099(5)	
C(4)		-0.9440(6)	-0.6080(4)	-0.7905(4)	0.064(3)	
P(1)		-0.9976(1)	-0.7236(1)	-0.7370(1)	0.0590(7)	
	O(1)	-1.1479(4)	-0.7276(5)	-0.7349(3)	0.076(2)	
	Et(1)	C(5)	-1.2157(7)	-0.7581(9)	-0.8187(5)	0.091(4)
		C(6)	-1.3546(8)	-0.7457(11)	-0.8068(8)	0.111(7)
	O(2)		-0.9625(5)	-0.7104(3)	-0.6285(2)	0.074(2)
		Et(2)	C(7)	-0.9723(5)	-0.7968(6)	-0.5598(4)
		C(8a) ^c	-0.8978(23)	-0.7770(18)	-0.4759(15)	0.081(4) ^b
		C(8b) ^c	-0.8458(37)	-0.7917(28)	-0.4940(24)	0.080(7) ^b
		C(8c) ^c	-0.9541(39)	-0.7529(30)	-0.4635(25)	0.079(7) ^b
	O(3)		-0.9435(4)	-0.8185(3)	-0.7812(3)	0.068(2)

^a $U_{eq} = 1/3$ der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors. ^b Isotroper Temperaturfaktor. ^c Fehlgeordnet, vgl. Text.

Die Lage des Sn-Atoms konnte mit Hilfe der Patterson-Synthese ermittelt werden. Die Lagen der weiteren Atome folgten aus Fouriersynthesen. Nachdem alle Atome anisotrop verfeinert und alle übrigen Korrekturen durchgeführt waren, fielen die hohen Temperaturfaktorkoeffizienten U_{xx} eines Ethylrestes des Phosphorsäureesters und ferner ein zu kleiner C-C-Abstand von 1.39 Å auf. Die Annahme einer Fehlordnung in dieser Gruppe führte zu einer Aufspaltung des Endatoms in drei Lagen. Dabei wird eine Hauptlage von zwei Nebenmaxima gesäumt, die +30° bzw. -21° gegen diese tordiert sind (Tabelle 6). Zur Berechnung der H-Atome wurde lediglich die am stärksten besetzte Lage C(8a) verwendet.

Da die Verbindung **2** in der azentrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ kristallisiert, wurde der Datensatz mit beiden Enantiomeren verfeinert. Das Verhältnis der berechneten R_g -Werte liegt bei 1.082 und steht damit (für ein Signifikanzniveau von 99.5% und 2 Freiheitsgrade) weit über dem geforderten Wert von 1.0027.

Tabelle 6

Daten zur Fehlordnung in **2**

C(8)	Abstand zu C(7) (Å)	Torsionswinkel P(1)-O(2)-C(7)-C(8) (°)	Winkel O(2)-C(7)-C(8) (°)	isotr. Temp. faktor	Besetzungs- faktor
C(8a)	1.42(2)	+161(2)	111(1)	0.081(4)	0.46
C(8b)	1.60(4)	-169(2)	106(1)	0.080(7)	0.29
C(8c)	1.49(4)	+140(4)	107(2)	0.079(7)	0.25

Dank

U.K. und M.D. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen. K.J. dankt dem Arbeitsbereich Öffentlichkeitsarbeit-Außenbeziehungen der Johannes-Gutenberg-Universität für die Förderung eines Forschungsaufenthaltes.

Literatur

- 1 B. Jousseau, P. Villeneuve, M. Dräger, S. Roller und J.M. Chezeau, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) C1.
- 2 U. Kolb, M. Dräger und B. Jousseau, *Organometallics*, 10 (1991) 2737.
- 3 Chen Wei, Ng Wee Kong und V.G. Kumar Das, *Acta Cryst.*, C46 (1990) 2034.
- 4 M. Nardelli, C. Pelizzi und G. Pelizzi, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 263.
- 5 M. Nardelli, C. Pelizzi und G. Pelizzi, *Inorg. Chim. Acta*, 33 (1979) 181.
- 6 H. Hartung, D. Petrick, C. Schmoll und H. Weichmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 550 (1987) 140.
- 7 D. Schollmeyer, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1989.
- 8 C. Pelizzi und G. Pelizzi, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 16 (1980) 451.
- 9 C. Pelizzi und G. Pelizzi, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) 411.
- 10 K. Jurkschat, C. Klaus, M. Dargatz, A. Tzschach, J. Meunier-Piret und B. Mahieu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 577 (1989) 122, dort weitere Literaturzitate.
- 11 K. Jurkschat, C. Mügge, J. Schmidt und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) C1.
- 12 B. Rensch, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1985.
- 13 E.V. Van den Berghe und G.P. Van der Kelen, *J. Organomet. Chem.*, 26 (1971) 207.
- 14 M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 209.
- 15 J.L. Speier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 824.
- 16 A.H. Ford-Moore und J.H. Williams, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1465.
- 17 K.A. Kozeschkov, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 66 (1933) 1661.