



ELSEVIER

Journal of Organometallic Chemistry 487 (1995) 17–21

Journal
of Organometallic
Chemistry

Reaktionen mit primären Stannylphosphinen: Synthese offenkettiger und ring-oligomerer Zinn-Phosphorverbindungen

Dieter Hänssgen *, Armin Dörr, Heribert Hens, Roland Jeske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagkstraße 1, 53121 Bonn, Deutschland

Eingegangen den 7. Februar 1994; in revidierter Form den 26. Juni 1994

Abstract

Metathetical reactions of P-lithio salts of sterically crowded primary stannylphosphines ${}^t\text{Bu}_3\text{SnPH}_2$ and ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PH}_2)_2$ with organochlorosilanes and -stannanes were investigated. Reactions of ${}^t\text{Bu}_3\text{SnPHLi}$ (I) with dichlorides R_2ECl_2 or $(\text{R}_2\text{SnCl})_2\text{PH}$ yield the secondary stannylphosphines $({}^t\text{Bu}_3\text{SnPH})_2\text{ER}_2$ (III: E = Si, R = Me; IV: E = Sn, R = ${}^t\text{Bu}$) and $({}^t\text{Bu}_3\text{SnPHSn}^t\text{Bu}_2)_2\text{PH}$ (V), respectively. In the corresponding reaction of I with Me_2SnCl_2 , the cyclic tertiary stannylphosphine $(\text{Me}_2\text{SnPSn}^t\text{Bu}_3)_2$ (VI) is formed by condensation of ${}^t\text{Bu}_3\text{SnPH}_2$. Cyclocondensations yielding tertiary stannylphosphines also occur in the salt reactions of chlorostannanes or -silanes with the dilithio compound ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PHLi})_2$ (II). With Me_3SnCl , the P,P'-bis(stannyl)-subst. diphosphadistannetane $({}^t\text{Bu}_2\text{SnPSnMe}_3)_2$ (VII) is obtained. Me_3SiCl reacts to give the homologous P,P'-bis(silyl) derivative $({}^t\text{Bu}_2\text{SnPSiMe}_3)_2$ (VIII). Some properties of these new compounds are reported.

Zusammenfassung

Die Salzreaktionen von P-Lithiosalzen sterisch belasteter primärer Stannylphosphine ${}^t\text{Bu}_3\text{SnPH}_2$ und ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PH}_2)_2$ mit Organochlorsilanen und -stannanen wurden untersucht. Umsetzungen von ${}^t\text{Bu}_3\text{SnPHLi}$ (I) mit Dichloriden R_2ECl_2 oder $(\text{R}_2\text{SnCl})_2\text{PH}$ ergeben sekundäre Stannylphosphine $({}^t\text{Bu}_3\text{SnPH})_2\text{ER}_2$ (III: E = Si, R = Me; IV: E = Sn, R = ${}^t\text{Bu}$) bzw. $({}^t\text{Bu}_3\text{SnPHSn}^t\text{Bu}_2)_2\text{PH}$ (V). Die entsprechende Reaktion von I mit Me_2SnCl_2 führt unter ${}^t\text{Bu}_3\text{SnPH}_2$ -Kondensation zum cyclischen tertiären Stannylphosphin $(\text{Me}_2\text{SnPSn}^t\text{Bu}_3)_2$ (VI). Cyclokondensationen zu tertiären Stannylphosphinen erfolgen auch bei den Salzreaktionen von Chlorstannanen und -silanen mit der Dilithio-Verbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PHLi})_2$ (II). Mit Me_3SnCl entsteht das P,P'-bis(stannyl)-subst. Diphosphadistannetan $({}^t\text{Bu}_2\text{SnPSnMe}_3)_2$ (VII). Me_3SiCl reagiert zum homologen P,P'-Bis(silyl)-Derivat $({}^t\text{Bu}_2\text{SnPSiMe}_3)_2$ (VIII). Einige Eigenschaften der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

Keywords: Tin; Phosphorus; Oligomeric compounds; Synthesis Stannylphosphines, primary; Diphosphadistannetanes

1. Einleitung

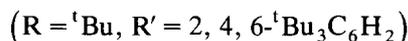
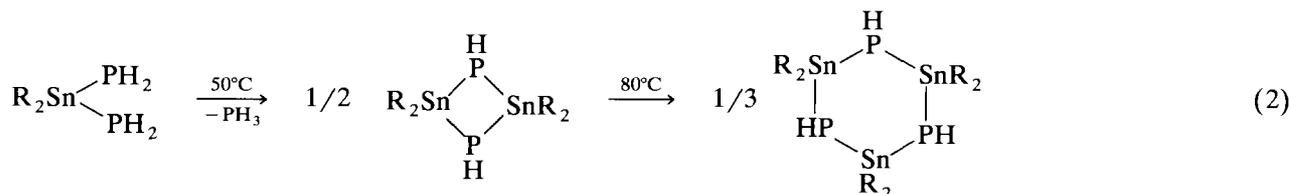
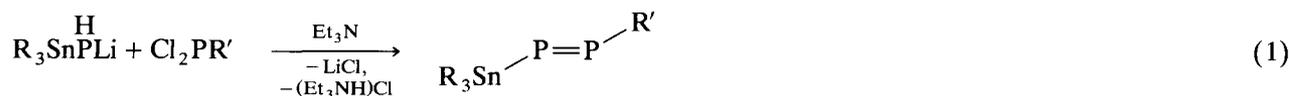
Im Rahmen von Untersuchungen über Struktur und Reaktionsverhalten sterisch belasteter Zinn-Pnicogenverbindungen haben wir kürzlich über die Synthese der ersten, thermisch stabilen primären Stannylphosphine ${}^t\text{Bu}_3\text{SnPH}_2$ und ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PH}_2)_2$ berichtet [1]. Beide Verbindungen sind aufgrund ihrer reaktiven P–H und Sn–P-Funktionen [2] nützliche Bausteine zur Herstellung offenkettiger und cyclischer Zinn-Phosphorverbindungen [3,4]. Neuere Anwendungsbeispiele sind die Synthese des ersten P-stannyl-subst. Diphosphens nach

Gl. (1) [5] sowie die Kondensation von ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PH}_2)_2$ zu den PH-funktionellen Ringoligomeren $({}^t\text{Bu}_2\text{SnPH})_2$ und $({}^t\text{Bu}_2\text{SnPH})_3$ nach Gl. (2) [6]. In Fortsetzung dieser Untersuchungen berichten wir nun über die Reaktionen der Lithiumsalze ${}^t\text{Bu}_3\text{SnPHLi}$ (I) und ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PHLi})_2$ (II) mit einer Reihe von Chlorsilanen, Chlorstannanen und Chlorstannylphosphinen.

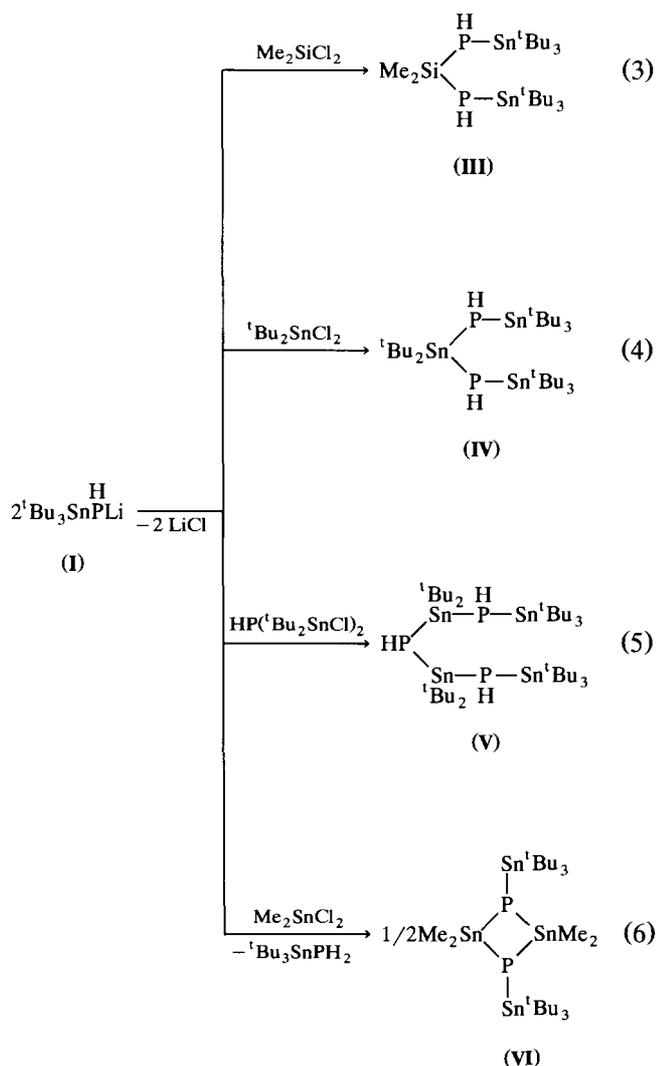
2. Ergebnisse und Diskussion

Umsetzungen des Lithiumsalzes ${}^t\text{Bu}_3\text{SnPHLi}$ (I) mit Dimethyldichlorsilan im Stoffmengenverhältnis 2:1 führen nach Gl. (3) zum sek. Diphosphinosilan III, das aufgrund ausreichender sterischer Abschirmung auch

* Corresponding author.



bei erhöhter Temperatur nicht unter Phosphinabspaltung kondensiert. Bei den Reaktionen von **I** mit Diorganodichlorstannanen werden in Abhängigkeit vom Raumbedarf der Organylreste Zinn-Phosphorverbindungen unterschiedlicher Konstitution erhalten. Mit ${}^t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ bildet sich das zu **III** homologe sekundäre Diphosphinostannan **IV** (Gl. (4)), mit dem Bis(chlorstannyl)phosphin $({}^t\text{Bu}_2\text{SnCl})_2\text{PH}$ entsteht das PH-funktionalisierte Triphosphinostannan **V** (Gl. (5)).



Abweichend hiervon erhält man bei der Umsetzung von **I** mit (sterisch anspruchslosem) Me_2SnCl_2 kein zu **IV** homologes offenkettiges Diphosphinostannan, sondern nach Gl. (6) unter ${}^t\text{Bu}_3\text{SnPH}_2$ -Kondensation und Cyclisierung das Diphosphadistannanet **VI**. Die Reaktionen von **I** mit Me_2SiCl_2 (Gl. (3)) und ${}^t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ (Gl. (4)) verlaufen über einen Zweistufenprozeß, wobei als Zwischenprodukte das isolierbare Chlorsilylphosphin ${}^t\text{Bu}_3\text{SnPH}(\text{SiClMe}_2)$ [6] bzw. das Chlorstannylphosphin ${}^t\text{Bu}_3\text{SnPH}(\text{SnCl}^t\text{Bu}_2)$ [5] nach Gl. (9) gebildet werden.

Ebenso wie **I** setzt sich das Dilithium-Salz ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PHLi})_2$ (**II**) mit Organylchlorosilanen oder Chlorstannanen in Abhängigkeit vom Raumbedarf der Organylreste zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten um. Mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SnCl}$ bildet sich nach Gl. (7) das Diphosphinostannan **IV**. Die Umsetzung von Me_3SnCl mit **II** verläuft nach Gl. (8) über einen Zweistufenprozeß, bei dem als kurzlebiges Zwischenprodukt das zu **IV** homologe Diphosphinostannan NMR-spektroskopisch nachweisbar ist. Nachfolgende Kondensation führt unter Abspaltung von Me_3SnPH_2 zum Diphosphadistannanet **VII**. Entsprechend erhält man aus der Umsetzung von Me_3SiCl mit **II** das zu **VII** homologe Silylderivat **VIII**, dessen Identität durch vergleichende MS- und NMR-Spektroskopie mit einer auf anderem Wege hergestellten authentischen Substanzprobe [6] gesichert wurde.

Zusammensetzung und Konstitution der neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse, Massenspektren und die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie (${}^1\text{H}$, ${}^{31}\text{P}$, ${}^{119}\text{Sn}$) belegt. Im EI-Massenspektrum treten als Peaks der höchsten Massenzahlen die den monomeren Formeleinheiten entsprechenden Ionen M^+ (**III**, **VII**) bzw. $\text{M}^+ - {}^t\text{Bu}$ (**IV**, **V**, **VI**) auf. In den NMR-Spektren stehen chemische Verschiebungen, Multiplizitäten und rel. Intensität der integrierten Signale (${}^1\text{H}$) im Einklang mit den angegebenen Formeln (siehe Tabelle 1). Die von Verbindungen **III**, **IV** und **V** aufgrund zweier chiraler P-Atome zu erwartenden Diastereomeren sind NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Ursache hierfür dürfte die Inversion an den betreffenden P-Atomen sein, die bei λ^3 -P-Verbindun-

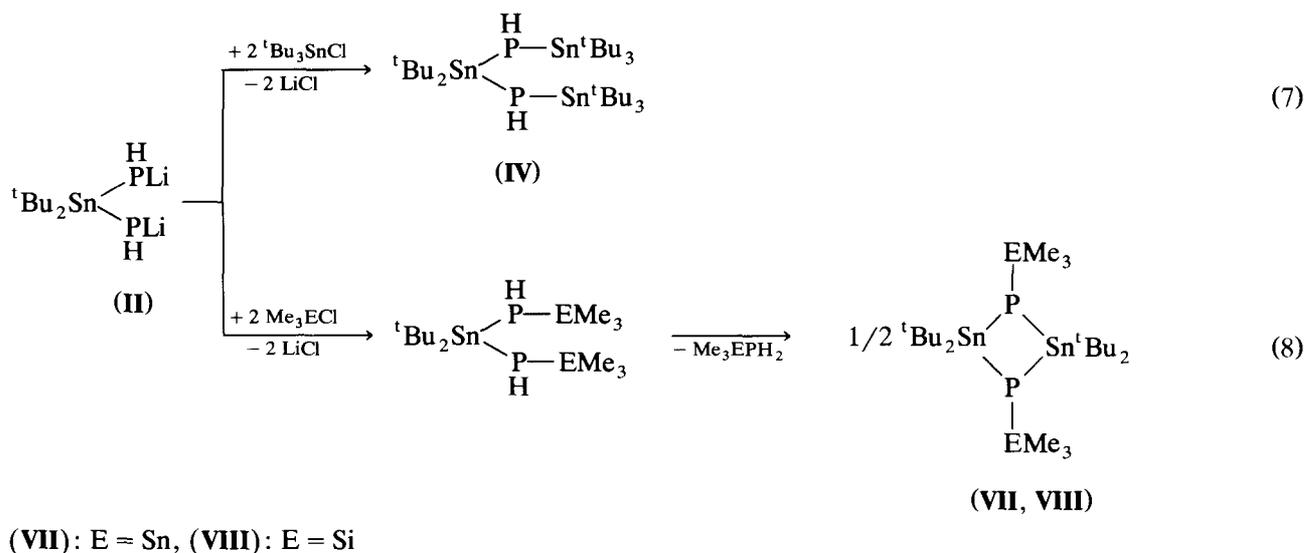


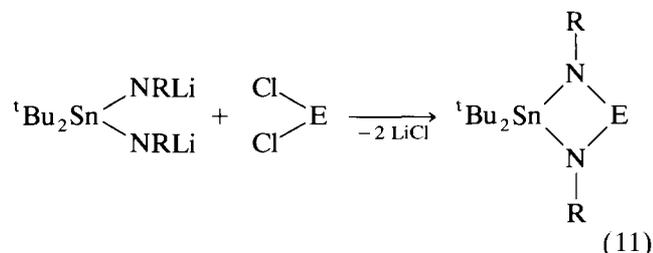
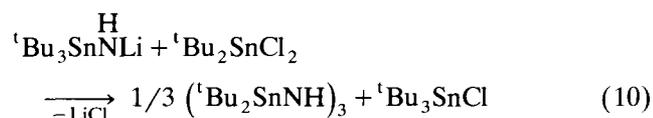
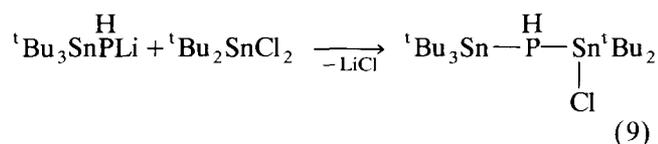
Tabelle 1
 ^1H -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Verbindungen III bis VII (R = ^tBu)^a

	$\delta^{31}\text{P}$	$^2J_{\text{PP}}$	$\delta^{119}\text{Sn}$	$^1J^{31}\text{P}^{119}\text{Sn}$	$^3J^{31}\text{P}^{119}\text{Sn}$	$^2J^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}$	$J^{31}\text{P}^1\text{H}$	$^2J^{119}\text{Sn}^1\text{H}$
(III) $\text{R}_3\text{Sn}-\text{PH}$ SiMe_2	-255.9	n.b.	25.8	896	-	-	191	31.0
(IV) $\text{R}_3\text{Sn}^{\text{A}}-\text{PH}$ $\text{Sn}^{\text{B}}\text{R}_2$ $\text{R}_3\text{Sn}^{\text{A}}\text{PH}$	-298.8	7.8	41.1 (Sn ^A) 119.6 (Sn ^B)	1024 1113	4.0	533	169 ($^1J_{\text{PH}}$) 0.5 ($^2J_{\text{PH}}$)	37.3 (Sn ^A H) 31.6 (Sn ^B H)
(V) $\text{R}_3\text{Sn}^{\text{A}}-\text{P}^{\text{a}}\text{H}-\text{Sn}^{\text{B}}\text{R}_2$ $\text{P}^{\text{b}}\text{H}$ $\text{R}_3\text{Sn}^{\text{A}}-\text{P}^{\text{a}}\text{H}-\text{Sn}^{\text{B}}\text{R}_2$	-298.7 (P ^a) -272.5 (P ^b)	7.9 (P ^a P ^b) 3.2 ($^4J_{\text{P}^{\text{a}}\text{P}^{\text{b}}}$)	41.2 (Sn ^A) 117.1 (Sn ^B)	1022.1 (P ^a Sn ^A) 1107.3 (P ^a Sn ^B) 1074.1 (P ^b Sn ^B)	2.9 (P ^a Sn ^B) 4.0 (P ^b Sn ^A)	501 (Sn ^A Sn ^B) 489 (Sn ^B Sn ^B)	169 ($^1J_{\text{P}^{\text{a}}\text{H}}$) 0.9 ($^3J_{\text{P}^{\text{b}}\text{H}}$) 166 ($^1J_{\text{P}^{\text{b}}\text{H}}$) 0.8 ($^3J_{\text{P}^{\text{a}}\text{H}}$)	31.8, 37.2 37.3
(VI) <i>trans</i> -[$\text{Me}_2\text{Sn}^{\text{A}}-$ $\text{PSn}^{\text{B}}\text{R}_3)_2$	-223.6	n.b.	84.3 (Sn ^A) 31.1 (Sn ^B)	789 1209	12.0 (Sn ^B P)	688 (Sn ^A Sn ^A) 418 (Sn ^A Sn ^B)	-	-
(VII) <i>trans</i> -[$\text{R}_2\text{Sn}^{\text{A}}-$ $\text{PSn}^{\text{B}}\text{Me}_3)_2$	-264.8	48.4	108.1 (Sn ^A) 16.3 (Sn ^B)	876 1065	12.6 (Sn ^B P)	234 (Sn ^A Sn ^A) 415 (Sn ^A Sn ^B)	-	-

^a Weitere ^1H -NMR-Daten siehe experimenteller Teil.

gen in sterisch anspruchsvoller Koordinationssphäre schon bei vergleichsweise niedriger Temperatur stattfindet [7]. ^{31}P - und ^{119}Sn -Spektren von Ringverbindungen VI und VII zeigen die für einen Vierring mit je zwei äquivalenten Phosphor- und Zinn-Atomen zu fordernden Signale. Entsprechende Signalmuster werden auch bei anderen Disphosphadistannanen mit sperrigem P-Substituenten, z.B. ^tBu oder Me_3Si , gefunden [1,6]. Abweichend hiervon treten diese Signale im ^{31}P - und ^{119}Sn -Spektrum des PH-funktionellen Diphosphadistannetans ($^t\text{Bu}_2\text{SnPH}$)₂ jeweils doppelt auf. Der Befund erklärt sich hier aus dem Vorliegen zweier Diastereomere mit *cis*-bzw. *trans*-ständigen P-H-Atomen, von denen das *trans*-Isomer energetisch geringfügig begünstigt ist ($\Delta G_{298} = 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) [6,8].

Ein Anwachsen der Energieunterschiede ist im Falle sterisch anspruchsvoller P-Substituenten zu erwarten, da sich deren (destabilisierende) Wechselwirkung in *cis*-Konfiguration verstärkt auswirkt. Die angeführten Überlegungen und Befunde legen nahe, die ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Signale von VI und VII der *trans*-Form zuzuordnen, eine Konfiguration, wie sie entsprechend auch im Kristall des P- ^tBu -subst. Derivats ($^t\text{Bu}_2\text{SnP}^t\text{Bu}$)₂ gefunden wurde [1]. Über die Ergebnisse weiterer NMR-spektroskopischer Befunde (^1H , ^{31}P , ^{29}Si , ^{119}Sn), die auch die spektroskopischen Daten anderer, sterisch belasteter offenkettiger und cyclischer Zinn-Phosphor- und Zinn-Stickstoffverbindungen mit einschließen, informieren wir ausführlich an anderer Stelle [8].



E = SiMe₂, SnR₂ oder Sn

Verbindungen **III** bis **VII** bilden luftempfindliche Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Ether oder Toluol analysenrein erhalten und im Dunklen unter Inertgas bei –26°C unzersetzt gelagert werden können. An Licht zersetzen sie sich im Verlaufe mehrerer Wochen unter Braunfärbung.

Verglichen mit ihren Stickstoffanaloga, z.B. den Stannylaminen ^tBu₃SnNH₂ [9] und ^tBu₂Sn(NHR)₂ [10], zeigen PH-funktionalisierte Stannylphosphine bei Salzreaktionen und Metallierungen mit Lithiumalkylen bemerkenswert unterschiedliche Verhaltensweisen. So liefert die Umsetzung von ^tBu₂SnCl₂ mit dem zu **I** homologen lithiierten primären Stannylamin ^tBu₃SnNHLi kein Chlorstannylamin ^tBu₃SnNH(SnCl^tBu₂), sondern nach Gl. (10) das Cyclotristannazan (^tBu₂SnNH)₃ neben ^tBu₃SnCl [11]. Unterschiede im chemischen Verhalten zeigen sich auch bei Metallierungsexperimenten mit sek. Stannyldiaminen und Stannyldiphosphinen. Während Stannyldiamine ^tBu₂Sn(NHR)₂ (R = ^tBu oder SiMe₃) mit Lithiumalkylen quantitativ in die korrespondierenden N,N'-Dilithio-Derivate überführt und z.B. mit Dihalogenverbindungen gemäß Gl. (11) weiter umgesetzt werden können [10], gelingt dies mit den Phosphoranaloga **III** und **IV** nicht: Silylverbindung **III** reagiert mit Lithiumorganylen unter Si–P-Bindungsspaltung, das Stannylderivat **IV** verhält sich inert. Eine Alternative bietet hier das Dilithio-Salz ^tBu₂Sn(PHLi)₂ (**II**), dessen Reaktionen mit geminalen Dihalogeniden zur Zeit untersucht werden.

3. Experimenteller Teil

3.1. Analytisches

Mikroelementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium E. Pascher, Oberwinter/Rhein. NMR: Var-

ian EM 390, CFT 20, FT 80 A; Bruker WH 90, AX 300; Lösungsmittel C₆D₆ (5–25%ige Lösung), chem. Verschiebungen δ in ppm gegen ext. Me₄Si (¹H), H₃PO₄ (³¹P), bzw. Me₄Sn (¹¹⁹Sn) als Standard. Massenspektren (Elektronenstoß-Ionisation): Kratos MS 30 und VG 12-250. Fragmente der höchsten Massenzahl bezogen auf das Nuklid ¹²⁰Sn, falls nicht anders vermerkt.

3.2. Ausgangsmaterialien

^tBuLi (1.6 M in *n*-Pentan), MeLi, (1.6 M in Ether), Me₃SiCl, Me₂SiCl₂, Me₃SnCl und Me₂SnCl₂ waren Handelsware; ^tBu₃SnCl [12], ^tBu₂SnCl₂ [13], ^tBu₃SnPH₂ [1], ^tBu₂Sn(PH₂)₂ [6] und (^tBu₂SnCl)₂PH [14] wurden in Anlehnung an die Literatur hergestellt.

3.3. Bis(tri-*t*-butylstannylphosphino)dimethylsilan (**III**)

1.61 g (5.0 mmol) ^tBu₃SnPH₂ werden in 10 ml Diethylether gelöst und bei –78°C mit 3.1 ml (5.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyllithium versetzt. Nach 4 h Rühren bei 20°C kühlt man die Reaktionslösung auf –78°C und tropft 0.66 g (5.0 mmol) Me₂SiCl₂, gelöst in Diethylether, hinzu. Nach 4 h Rühren bei 20°C kühlt man erneut auf –78°C und versetzt mit einer Lösung von 5.0 mmol ^tBu₃SnPHLi in Diethylether (Herstellung s.o.). Nach 4 h Rühren bei 20°C und Abtrennen vom LiCl wird die Lösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Beim Abkühlen auf –26°C kristallisiert **III** aus und wird aus Diethylether umkristallisiert.

Ausb.: 1.96 g (56.2% d.Th.); farblose Kristalle, Fp. 47°C.

¹H-NMR: 1.48 (s, 54H, Sn^tBu₃); ³J(¹HCC^{117/119}Sn) 62/66 Hz; 0.89 (s, 6H, SiMe₂). MS: *m/e* = 704 (M⁺, 0.2%); hochaufgelöstes Massenspektrum: Gef.: 639.1403 (M⁺–^tBu, 0.31%), ber.: 639,1434 (bezogen auf das Nuklid ¹¹⁶Sn).

3.4. Di-*t*-butyl-bis(tri-*t*-butylstannylphosphino)stannan (**IV**)

1.61 g (5.0 mmol) ^tBu₃SnPH₂ werden in 10 ml Diethylether gelöst und bei –78°C mit 3,1 ml (5.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyllithium versetzt. Nach 4 h Rühren bei 20°C kühlt man die Reaktionslösung auf –78°C und tropft 1.52 g (5.0 mmol) ^tBu₂SnCl₂, gelöst in Diethylether, hinzu. Nach 4 h Rühren bei 20°C kühlt man erneut auf –78°C und versetzt mit einer Lösung von 5.0 mmol ^tBu₃SnPHLi in Diethylether (Herstellung s.o.). Nach 4 h Rühren bei 20°C und Abtrennen vom LiCl wird die Lösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Beim Abkühlen auf –26°C kristallisiert **IV** aus und wird aus Toluol umkristallisiert.

Ausb.: 2.80 g (64% d.Th.); blaßgelbe Kristalle, Fp. 169°C.

$^1\text{H-NMR}$: 1.48 (s, 54H, Sn^tBu_3), $^3\text{J}(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 61/64 Hz; 1.45 (s, 18H, Sn^tBu_2), $^3\text{J}(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 73/76 Hz. MS: $m/e = 823$ ($\text{M}^+ - ^t\text{Bu}$, 20%). Gef.: C, 43.30; H, 8.36. $\text{C}_{40}\text{H}_{93}\text{P}_3\text{Sn}_4$ (876.0) ber.: C, 43.84; H, 8.45%.

3.5. Bis[(di-*t*-butyl-tri-*t*-butylstannylphosphino)stannyl]-phosphin (V)

1.61 g (5.0 mmol) $^t\text{Bu}_3\text{SnPH}_2$ werden in 10 ml Diethylether gelöst und bei -78°C mit 3,1 ml (5.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyllithium versetzt. Nach 4 h Rühren bei 20°C kühlt man die Reaktionslösung auf -78°C und tropft 1.42 g (2.5 mmol) $(^t\text{Bu}_2\text{SnCl})_2\text{PH}$, gelöst in Diethylether, hinzu. Nach 4 h Rühren bei 20°C und Abtrennen vom LiCl wird die Lösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt. Beim Abkühlen auf -26°C kristallisiert V aus und wird durch Umkristallisieren aus Diethylether gereinigt.

Ausb.: 1.80 g (63.7% d.Th.), blaßgelbe Kristalle, Fp. 175°C .

$^1\text{H-NMR}$: 1.52 (s, 54H, Sn^tBu_3), $^3\text{J}(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 60/64 Hz; 1.62 (s, 36H, Sn^tBu_2), $^3\text{J}(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 72/76 Hz. MS: $m/e = 1089$ ($\text{M}^+ - ^t\text{Bu}$, 0.3%). Gef.: C, 41.22; H, 8.15. $\text{C}_{40}\text{H}_{93}\text{P}_3\text{Sn}_4$ (1141.2) ber.: C, 42.03; H, 8.21%.

3.6. 1,3-Bis(tri-*t*-butylstannyl)-2,2,4,4-tetramethyl-1,3,2,4-diphosphadistannetan (VI)

1.61 g (5.0 mmol) $^t\text{Bu}_3\text{SnPH}_2$ werden in 15 ml Diethylether gelöst und bei -78°C mit 6.25 ml (10 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether versetzt. Nach 4 h Rühren bei 20°C tropft man die Reaktionslösung zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1.10 g (5.0 mmol) Me_2SnCl_2 in Diethylether. Nach 4 h Rühren bei 20°C und Abtrennen vom LiCl engt man ein und fällt IV durch Abkühlen der Reaktionslösung auf -26°C aus.

Ausb.: 1.03 g (43.7% d.Th.), farblose Kristalle, Fp. 157°C .

$^1\text{H-NMR}$: 1.40 (s, 54H, Sn^tBu_3), $^3\text{J}(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 60/64 Hz; 0.92 (s, 12H, SnMe_2), $^2\text{J}(^1\text{HC}^{117/119}\text{Sn})$ 68/72 Hz. MS: $m/e = 887$ ($\text{M}^+ - ^t\text{Bu}$, 60%). Gef.: C, 35.84; H, 7.17. $\text{C}_{28}\text{H}_{66}\text{P}_2\text{Sn}_4$ (939.7) ber.: C, 35.79; H, 7.08%.

3.7. 2,2,4,4-Tetra-*t*-butyl-2,4-bis(trimethylstannyl)1,3,2,4-diphosphadistannetan (VII)

1.50 g (5.0 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{PH}_2)_2$ werden in 5 ml Diethylether von -78°C gelöst, tropfenweise mit 6.25 ml (10.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von $^t\text{BuLi}$ in *n*-Pentan versetzt und anschließend 4 h bei 20°C gerührt. Zur Reaktionslösung tropft man darauf bei -78°C 2.00 g (10.0 mmol) Me_3SnCl in 5 ml Diethylether und rührt 4 h bei 20°C . Nach Abtrennen vom LiCl fällt VII beim Abkühlen auf -26°C aus.

Ausb.: 2.17 g (51.0% d.Th.), farblose Kristalle, Fp. 132°C .

$^1\text{H-NMR}$: 1.43 (s, 36H, Sn^tBu_2), $^3\text{J}(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 80/84 Hz; 0.45 (s, 18H, SnMe_3), $^2\text{J}(^1\text{HC}^{117/119}\text{Sn})$ 66/70 Hz. MS: $m/e = 860$ (M^+ , 0.6%). Gef.: C, 31.04; H, 6.44. $\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{P}_2\text{Sn}_4$ (854,8) ber.: C, 30.89; H, 6.36%.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. Der Fa. Hoechst AG, Werk Knap-sack, Hürth, danken wir für Chemikalienspenden.

Literatur

- [1] D. Hänssgen, H. Aldenhoven und M. Nieger, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 47; D. Hänssgen und H. Aldenhoven, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1833.
- [2] A.D. Norman, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 81.
- [3] H. Schumann und H. Benda, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 333.
- [4] H. Schumann und H. Benda, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 846; H. Schumann und H. Benda, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 1049.
- [5] D. Hänssgen, H. Aldenhoven und M. Nieger, *J. Organomet. Chem.*, 375 (1989) C9–C12.
- [6] D. Hänssgen, H. Aldenhoven und M. Nieger, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1837; A. Dörr, *Dissertation*, Universität Bonn, 1992.
- [7] A. Rauk, L.C. Allen und K. Mislow, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 453.
- [8] A. Dörr, D. Gudat, D. Hänssgen, H. Hens und E. Stahlhut, *Bull. Soc. Chim.*, 131 (1994) 674.
- [9] H.J. Götze, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 104.
- [10] D. Hänssgen, J. Kuna und B. Ross, *J. Organomet. Chem.*, 92 (1975) C49; D. Hänssgen, J. Kuna und B. Ross, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1797; D. Hänssgen, H. Puff und N. Beckermann, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 191.
- [11] H. Hens, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, 1992.
- [12] D. Hänssgen, P. Reuter und G. Döllein, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 159.
- [13] S.A. Kandil und A.L. Allred, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2987.
- [14] D. Hänssgen, E. Stahlhut, H. Aldenhoven und A. Dörr, *J. Organomet. Chem.*, 425 (1992) 19.