Journal of Organometallic Chemistry, 262 (1984) 279-292 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

DIORGANOPHOSPHINOALKYL-DIMETHYLZINNCHLORIDE: SYNTHESE, STRUKTUR UND REAKTIONSVERHALTEN

H. WEICHMANN

Sektion Chemie, Martin - Luther - Universität Halle - Wittenberg, Weinbergweg 16, 4020 Halle/S. (D.D.R.) (Eingegangen den 7. September 1983)

Summary

Phosphinoalkylchlorostannanes of the type $Me_2Sn(Cl)(CH_2)_n PR^1R^2$ (n = 2,3) (I-VIII) are synthesized by a redistribution reaction of the tetraorganostannanes $Me_3Sn(CH_2)_n PR^1R^2$ (n = 2,3) with trimethyltin chloride. In non-coordinating solvents the tin atom in I-IV is tetracoordinated, whereas NMR data indicate an intramolecular Sn-P interaction for V-VIII. In the solid state compound III exists as an 1:1 adduct with trimethyltin chloride. With methyl iodide compounds I-VIII form the phosphonium stannates $Me_2Sn(Cl)$ (I) $(CH_2)_n PR^1R^2Me$ (XI-XIII). Compounds I-VIII are suitable starting materials for the synthesis of the tin hydrides $Me_2Sn(H)(CH_2)_n PR^1R^2$ (XIV-XVI) and the distannanes $[Me_2Sn(CH_2)_n PR^1R^2]_2$ (XVII-XIX). The reaction of I-VIII with sodium in liquid ammonia or with lithium in THF, respectively, yields solutions of the corresponding alkali stannides $Me_2Sn(M)(CH_2)_n PR^1R^2$ (M = Li, Na).

Zusammenfassung

Phosphinoalkyl-chlorostannane des Typs $Me_2Sn(Cl)(CH_2)_n PR^1R^2$ (n = 2,3)(I-VIII) werden durch eine Redistributionsreaktion der Tetraorganostannane $Me_3Sn(CH_2)_n PR^1R^2$ (n = 2,3) mit Trimethylzinnchlorid dargestellt. In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln ist das Zinnatom in I-IV tetrakoordiniert, während NMR-Daten für V-VIII auf eine intramolekulare Sn-P-Wechselwirkung hinweisen. Im Festzustand liegt III als 1:1-Komplex mit Trimethylzinnchlorid vor. Mit Methyliodid liefern I-VIII die Phosphoniumstannate $Me_2Sn(Cl)(I)(CH_2)_n PR^1R^2 Me(XI-XIII)$. I-VIII sind geeignete Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Zinnhydride $Me_2Sn(H)(CH_2)_n PR^1R^2$ (XIV-XVI) und Distannane $[Me_2Sn(CH_2)_n - PR^1R^2]_2$ (XVII-XIX). Die Reaktion von I-VIII mit Natrium in flüssigem Ammoniak oder mit Lithium in THF liefert Lösungen der entsprechenden Alkalistannide $Me_2Sn(M)(CH_2)_n PR^1R^2$ (M = Li, Na).

Einleitung

Im Rahmen unserer Arbeiten über organophosphoralkylsubstituierte Zinnverbindungen sind wir seit einiger Zeit bemüht, Verbindungen des Typs $R_2Sn(X)(CH_2)_n PR^1R^2$ zu synthetisieren, die neben dem tertiären Phosphinorest eine reaktive Zinn-Element-Bindung im Molekül enthalten [1]. Das Interesse an dieser Substanzklasse resultiert aus Erwartungen bezüglich ihrer strukturchemischen Aspekte, vor allem aber aus ihrer Eignung als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Übergangsmetallacyclen mit dem charakteristischen Strukturelement $M-Sn-(C)_n$ -PR₂ [2].

Im folgenden berichten wir über Synthese, Struktur und Reaktionsverhalten von 2- und 3- Diorganophosphinoalkyl-dimethylzinnchloriden *.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese der Triorganozinnchloride I-VIII

Ausgangsprodukte zur Darstellung der Titelverbindungen sind die Tetraorganostannane Me₃Sn(CH₂)_nPR¹R² (n = 2,3), die gemäss Gl. 1 oder Gl. 2 synthetisiert werden [1,4].

$$Me_{3}SnH + CH_{2} = CH(CH_{2})_{n}PR^{1}R^{2} \xrightarrow{AIBN} Me_{3}SnCH_{2}CH_{2}(CH_{2})_{n}PR^{1}R^{2}$$
(1)
(n = 0,1)

$$NaSnMe_{3} + Cl(CH_{2})_{n}PPh_{2} \xrightarrow{fl.NH_{3}} Me_{3}Sn(CH_{2})_{n}PPh_{2}$$
(2)
(n = 2,3)

Bisherige Versuche zur Funktionalisierung des Zinnatoms in diesen Phosphinoalkyl-trimethylstannanen mit Halogen bzw. Halogenwasserstoffen oder mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak bzw. THF führten nicht zum Ziel, da der Angriff von Elektrophilen stets am dreiwertigen Phosphor erfolgt und durch Alkalimetalle die Sn-C-Bindung zum funktionellen Rest gespalten wird [1].

Ein synthetisch brauchbarer Weg zu den entsprechenden Zinnchloriden I-VIII besteht in einer Redistributionsreaktion nach Gl.3 [5,6].

Die Komponenten werden ohne Lösungsmittel mit einem geringen Überschuss an Trimethylchlorstannan mehrere Stunden auf etwa 50-60°C erwärmt und anschliessend bei Raumtemperatur belassen. Zur Ausbeuteerhöhung werden sukzessive das gebildete Tetramethylstannan und die festen Reaktionsprodukte (lediglich IV und VIII sind Flüssigkeiten) aus dem Gleichgewicht entfernt.

^{*} Vorläufige Ergebnisse vgl. Lit. 3.

	VIAIN			¹³ C-NMR ⁴		
δ(Sn	I-CH ₃)	${}^{2}J({}^{119}SnC^{1}H_{3})$	$J(^{31}\mathrm{P}\sim\mathrm{SnC^1H_3})^b$	$\delta(SnCH_3)$	$^{1}J(^{119}Sn^{13}CH_{3})$	$J(^{31}\mathrm{P} \sim \mathrm{Sn}^{13}\mathrm{CH}_{1})^{c}$
udd)	(u	(Hz		(mdd)	H)	lz)
I 0.59		57.8	1.5	-1.04	361.7	6.0
II 0.50		59.3	2.0	-0.35	369.0	<i>م</i> ۱
III ° 0.68		57.8	1.9	0.97	379.2	8.6
0.28		58.7		-0.14	399.5	
IV 0.69		59.7	1.9	-0.35	375.9	7.4
V 0.68		60.5	2.5	0.17	411.4	12.2
VI 0.81		62.8	3.9	1.22	430.0	13.9
VII 0.92		66.0	4.0	2.54	468.0	19.5
VIII 0.85		65.6	4.4	1.53	478.5	22.1
Me ₃ SnCl 0.37		58.0		-1.99	378.5	

JLE 1	AKTERISTISCHE ¹ H- UND ¹³ C-NMR-DATEN VON I-VIII
TABELLE 1	CHARAKTE

IV und VIII sind destillierbare Flüssigkeiten, während die übrigen Verbindungen farblose, kristalline Festkörper repräsentieren. Aus analytischen und spektroskopischen Daten folgt, dass III im festen Zustand als 1:1-Addukt mit Trimethylchlorstannan vorliegt.

Strukturanalytische Studien

Die Resultate NMR-spektroskopischer Untersuchungen erlauben detaillierte Aussagen zur Struktur von I-VIII in Lösung. In den Tab. 1 und 2 sind nur die für Strukturbetrachtungen relevanten NMR-Daten zusammengefasst. So werden in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren nur die Methylgruppensignale mit ihren aus der Kopplung der ¹H- und ¹³C-Kerne der Methylgruppen mit den ¹¹⁹Sn-Kernen resultierenden Satellitensignalen berücksichtigt. Die ³¹P-NMR-Spektren bestehen aus einem Singulett, das von Satelliten aus der ¹¹⁹Sn-³¹P-Kopplung flankiert ist. Diese Kopplung führt in den ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren zu Dublettsignalen.

Der Einfluss der funktionellen Gruppe auf die Struktur von I-VIII, insbesondere eine denkbare intramolekulare Koordination zwischen dem Diorganophosphinorest und dem chlorierten Zinnatom, sollte durch die elektronische und sterische Situation am Zinnatom reflektiert werden, was vor allem in der chemischen Verschiebung der ¹¹⁹Sn-NMR-Signale der Verbindungen sowie in ihren Kopplungskonstanten ² $J(^{119}SnC^{1}H_{3})$, ¹ $J(^{119}Sn^{13}CH_{3})$ und $J(^{119}Sn \sim ^{31}P)$ zum Ausdruck kommen sollte. Besonders informativ ist dabei ein Vergleich dieser Parameter mit denen der tetrakoordinierten Ausgangsstannane Me₃Sn(CH₂)_nPR¹R² (Tab.3) sowie des Trimethylzinnchlorids.

Verb.	¹¹⁹ Sn-NMR		³¹ P-NMR		
	$\frac{\delta(^{119}\text{Sn})^{a}}{(\text{ppm})}$	$J(^{119}\text{Sn} \sim {}^{31}\text{P})^{b}$ (Hz)	$\frac{\delta(^{31}P)^{a}}{(ppm)}$	$J(^{119}\text{Sn} \sim {}^{31}\text{P})^{b}$ (Hz)	Lösungsm.
I	142.0	163.1	- 10.7	165.8	C ₆ D ₆
			- 12.3	272.0	Pyr-d ₅
п	122.9	117.0	11.5	116.7	C_6D_6
			9.1	234.1	Pyr-d ₅
III °	109.2	90.8	10.0	89.7	C_6D_6
	153.2				
IV	124.1	118.2	-20.3	117.7	$C_6 D_6$
v	80.8	139.2	-24.1	146.6	C_6D_6
			-17.8	34.7	Pyr-d ₅
VI	32.7	246.6	-10.2	260.9	C ₆ D ₆
			-3.8	53.2	Pyr-d ₅
VII	- 3.2	383.1	- 23.9	358.3	C_6D_6
VIII	-12.8	408.2	- 42.6	444.8	C_6D_6
	- 77.1 ^d	627.4			C_6D_6
	15.4 °	324.0			C_6D_6
	42.7 ^f	_ 8			C_6D_6
Me ₃ SnCl	162.4				$C_6 D_6$

TABELLE 2

¹¹⁹Sn UND ³¹P-NMR DATEN VON I-VIII

^a Bei 303 K. ^b I-IV: ³ $J(^{119}SnCC^{31}P)$; V-VIII (C₆D₆): $\Sigma[^{1}J(^{119}Sn^{31}P) + ^{4}J(^{119}SnCCC^{31}P)]$; V-VIII (Pyr- d_5): ⁴ $J(^{119}SnCCC^{31}P)$. ^c Addukt mit Me₃SnCl. ^d Bei 193 K. ^e Bei 343 K. ^f Bei 373 K. ^g Breiter Signalberg.

R ¹	R ²	n	¹¹⁹ Sn-NMR		³¹ P-NMR	
			$\frac{\delta(^{119}\text{Sn})^{a}}{\text{(ppm)}}$	$^{n+1}J(^{119}\mathrm{SnC}_{n}^{31}\mathrm{P})^{b}$ (Hz)	$\frac{\delta(^{31}P)^{a}}{(ppm)}$	$\frac{{}^{n+1}J({}^{119}\mathrm{SnC}_{n}{}^{31}\mathrm{P}){}^{b}}{(\mathrm{Hz})}$
Ph	Ph	2	4.0	159.8	- 10.4	158.3
Ph	t-Bu	2	1.4	122.8	8.8	122.1
Су	Су	2	0.8	116.6	1.3	114.0
n-Bu	n-Bu	2	2.6	119.4	- 25.5	121.4
Ph	Ph	3	-1.5	4.4	- 17.2	4.3
Ph	t-Bu	3	-2.0	3.9	2.1	- ^c
Су	Су	3	-1.2	2.5	-6.5	_ c
n-Bu	n-Bu	3	-1.7	3.4	- 32.8	- ^c

119 Sn.		31 P.NMP	DATEN	VON	Мо	Sn/CH	`	
Sn-	UND	-P-NMK	-DATEN	VUN	Me ₂	Sn(CH)	1.	. PK [.] K [~]

^a In C₆D₆ bei 303 K. ^b n = 2 bzw. 3. ^c Zinnsatelliten vom Signalfuss verdeckt.

Struktur von I-IV

TABELLE 3

Die Werte der Kopplungskonstanten ${}^{2}J({}^{119}SnC{}^{1}H_{3})$ und ${}^{1}J({}^{119}Sn{}^{13}CH_{3})$, die für methylsubstituierte Zinnorganyle mit vergleichbarem Substituentensatz Aussagen über die Koordinationszahl des Zinnatoms gestatten [7,8], liegen für I–IV in Benzol im Bereich methylsubstituierter Triorganozinnchloride der Koordinationszahl vier, was auch ein Vergleich mit den gleichfalls in Tab.1 angeführten entsprechenden Parametern des Trimethylzinnchlorids lehrt. In Übereinstimmung damit ist die Kopplungskonstante ${}^{3}J({}^{119}SnCC{}^{31}P)$ für I, II und IV in Benzol gegenüber den tetrakoordinierten Ausgangsverbindungen nur wenig geändert, während sie in Pyridin als Lösungsmittel infolge der dabei vorliegenden Koordinationszahlerhöhung am Zinnatom deutlich höhere Werte annimmt [4].

Aus den NMR-Daten kann man ableiten, dass I, II und IV in Benzol tetrakoordiniertes Zinn enthalten und keine intra- bzw. intermolekulare Sn-P-Wechselwirkung auftritt.

Die analytischen und spektroskopischen Befunde weisen ferner aus, dass III bei seiner Darstellung als 1:1-Addukt mit Trimethylzinnchlorid gebildet wird, das aus Hexan umkristallisiert werden kann. In Benzol dissoziiert der Komplex, so dass in seinem ¹H-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum neben dem Signalmuster von III die charakteristischen Resonanzen des Trimethylzinnchlorids auftreten.

Struktur von V-VIII

Aufgrund der räumlich günstigen Position der Diorganophosphinogruppe bezüglich des halogenierten Zinnatoms sollte in V-VIII eine intramolekulare Sn-P-Wechselwirkung möglich sein, obwohl unseres Wissens bisher keine stabile Koordinationsverbindung aus Triorgano-halogenstannan und tertiärem Phosphin beschrieben ist [9,10]. Vergleicht man die NMR-Daten von V-VIII in Benzol mit denen von I-IV sowie des Trimethylzinnchlorids, so weisen die beträchtliche Hochfeldverschiebung der ¹¹⁹Sn-Signale sowie die deutlich grösseren Kopplungskonstanten ${}^{2}J({}^{119}\text{SnC}{}^{1}\text{H}_{3})$ und ${}^{1}J({}^{119}\text{Sn}{}^{13}\text{CH}_{3})$ in V-VIII gegenüber den tetrakoordinierten Vergleichssubstanzen auf Veränderungen in der Koordinationssphäre des Zinnatoms in V-VIII im Sinne einer Koordinationszahlerhöhung hin, wobei die Werte für VII und VIII in einem Bereich liegen, der für methylsubstituierte Triorganozinnverbindungen der Koordinationszahl fünf charakteristisch ist [4,7,8,11,12,13,14]. In Übereinstimmung mit diesem Strukturvorschlag für V-VIII sind auch Grösse und Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungskonstanten $J(^{119}\text{Sn} \sim ^{31}\text{P})$. Während in den Ausgangsverbindungen Me₃Sn(CH₂)₃PR¹R² nur eine ⁴ $J(^{119}\text{Sn}\text{CCC}^{31}\text{P})$ -Kopplung mit entsprechend kleinen Werten möglich ist (Tab. 3), setzt sich infolge der intramolekularen Sn-P-Koordination die ¹¹⁹Sn-³¹P-Kopplungskonstante für V-VIII in Benzol aus zwei Beiträgen – ⁴ $J(^{119}\text{Sn}\text{CCC}^{31}\text{P})$ und ¹ $J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})$ – zusammen, wobei letzterer zum hohen Gesamtwert beiträgt [4,11,15]. Eine analoge Betrachtung erklärt auch die gegenüber I-IV in Benzol vergrösserten Kopplungskonstanten $J(^{31}\text{P} \sim \text{Sn}^{C1}\text{H}_3)$ und $J(^{31}\text{P} \sim \text{Sn}^{13}\text{CH}_3)$ von V-VIII.

In Donorsolventien wird jedoch durch Verdrängung des am Zinnatom koordinierten Diorganophosphinorestes durch Lösungsmittelmoleküle die intramolekulare Sn-P-Wechselwirkung in V-VIII aufgehoben, woraus eine drastische Verringerung der ¹¹⁹Sn-³¹P-Kopplungskonstanten resultiert, wie die in Pyridin ermittelten ³¹P-NMR-Daten der Tab.2 zeigen.

Da die intramolekulare Sn-P-Koordination in V-VIII relativ schwach sein sollte [9,10], liegt in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln ein innerhalb der NMR-Zeitskala schnelles Gleichgewicht zwischen intramolekular koordinierten und offenkettigen Strukturen vor, so dass die beobachteten NMR-Signale gemittelte Grössen beider Molekülarten darstellen. Aus der Korrelation des Ausmasses der ¹¹⁹Sn-Hochfeldverschiebung benzolischer Lösungen von V-VIII im Vergleich zu ihren β -substituierten Analoga I-IV im gleichen Lösungsmittel mit der Natur der Organoreste am Phosphor ($\Delta \delta^{119}$ Sn: |I-V| 61.2 ppm, |II-VI| 90.2 ppm, |III-VII| 112.4 ppm, |IV-VIII| 136.9 ppm) folgt, dass mit wachsender Donorfähigkeit des Diorganophosphinorestes die cyclischen Strukturen dominieren.

Die ¹¹⁹Sn-NMR-Daten von VIII (Tab. 2) belegen weiterhin eine starke Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts, wobei sich durch Temperaturerhöhung der Anteil der offenkettigen Spezies vergrössert, was sowohl in einer Tieffeldverschiebung des ¹¹⁹Sn-Signals als auch der rapiden Abnahme bzw. der bei 373 K nicht mehr nachweisbaren ¹¹⁹Sn-³¹P-Kopplung mit steigender Temperatur zum Ausdruck kommt.

Erwähnenswert ist schliesslich noch, dass im Gegensatz zu I–IV Lösungen von V–VIII in Benzol, offensichtlich als Folge der intramolekularen Sn–P-Koordination, eine deutliche Hochfeldverschiebung der ³¹P-NMR-Signale im Vergleich zu Me₃Sn(CH₂)_nPR'R² aufweisen, was auch bei anderen Verbindungen mit intramolekularer Sn–P-Wechselwirkung beobachtet wurde [16].

Reaktionsverhalten von I-VIII

Erwartungsgemäss lässt sich der trivalente Phosphor in I-VIII durch Oxidation leicht in die P=O- und P=S-Strukturen überführen. Durch Reaktion von II und VI mit KMnO₄ in Aceton sind die von uns bereits auf anderem Wege dargestellten t-Butyl-phenylphosphinylalkyl-dimethylzinnchloride $Me_2Sn(Cl)(CH_2)_nP(O)PhBu-t$ (n = 2,3) erhältlich [4,11], während die Oxidation von I und II mit Schwefel in Benzol die entsprechenden Thiophosphinylverbindungen $Me_2Sn(Cl)(CH_2)_2P(S)PhR$ (IX: R = Ph; X: R = Bu-t) liefert.

Aus der Umsetzung von I-VIII mit Methyliodid in Ether gemäss Gl. 4 resultieren die entsprechenden Methioiodide XI-XIII, die in Analogie zu den Reaktionsprodukten aus Tetraorganophosphoniumhalogeniden und Triorganozinnhalogeniden [17] als intramolekulare Phosphonium-triorganodihalogenostannate mit pentakoordiniertem Zinn vorliegen. (XI: $R^1 = Ph$, $R^2 = t-Bu$; n = 2XII: $R^1 = Ph$, $R^2 = t-Bu$; n = 3XIII: $R^1 = R^2 = Cy$; n = 3)

Die Oniumstruktur des Phosphoratoms in XI-XIII folgt aus den ³¹P-NMR-Verschiebungen der Verbindungen, die im Erwartungsbereich von +30 bis +40 ppm liegen [18], während die Pentakoordination des Zinnatoms durch die Kopplungskonstanten ² $J(^{119}SnC^{1}H_{3})$ mit Werten von 68.6 bis 71.4 Hz sowie ¹¹⁹Sn-Verschiebungen von -35.5 (XI), -0.1 (XII) und +1.2 (XIII) ppm (Literaturdaten für [Et₄N][Me₃SnCl₂]: $\delta(^{119}Sn)$ (Aceton) -53 ppm [19]; ² $J(^{119}SnC^{1}H_{3})$ 70.5 Hz [20]) belegt wird.

Durch Reduktion mit Lithiumalanat werden Organozinnhalogenide in die entsprechenden Hydride überführt [21]. Nach Gl. 5 sind auf diese Weise aus den Titelverbindungen die 2- und 3-Diorganophosphinoalkyl-dimethylzinnhydride XIV-XVI zugänglich.

$$IV, V, VI \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{Me}_2 \text{Sn}(H)(CH_2)_n PR^1 R^2$$

$$(XIV: R^1 = R^2 = n\text{-Bu}; n = 2$$

$$XV: R^1 = R^2 = Ph; n = 3$$

$$XVI: R^1 = Ph, R^2 = t\text{-Bu}; n = 3)$$

$$(5)$$

XIV-XVI sind farblose, destillierbare und luftempfindliche Flüssigkeiten. Ihre Identität folgt aus IR-Spektren mit einer starken Absorption bei 1800 cm⁻¹ (ν (Sn-H)) [21] sowie aus ¹H-NMR-Spektren, die bei 4.8 bis 5.0 ppm das Multiplett des Sn-H-Protons und bei 0 bis 0.2 ppm das Signal der Methylprotonen aufweisen, wobei letzteres durch die Kopplung ³J(¹HSnC¹H₃) als Dublett auftritt, das ausserdem von Satelliten aus der Kopplung der Methylprotonen mit dem Zinnatom flankiert ist (²J(¹¹⁹SnC¹H₃) 55.2–55.7 Hz).

Aus der Umsetzung von Triorgano-halogenstannanen mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak oder organischen Lösungsmitteln resultieren in Abhängigkeit vom Molverhältnis Hexaorganodistannane oder Alkalitriorganostannide [22,23]. Diese Reaktion wurde auf die Titelverbindungen übertragen. Metalliert man gemäss Gl. 6 I-VIII in flüssigem Ammoniak mit Natrium im Molverhältnis 1/1, so erhält man in glatter Reaktion die Bis-diorganophosphinoalkyl-tetramethyldistannane XVII-XIX.

II, IV, V + Na
$$\xrightarrow{\text{flüss. NH}_3/\text{Ether}} \frac{\text{Me}_2 \text{Sn}(\text{CH}_2)_n \text{PR}^1 \text{R}^2}{1/2} | \frac{1}{2} \text{Me}_2 \text{Sn}(\text{CH}_2)_n \text{PR}^1 \text{R}^2}$$
(6)

(XVII: $R^1 = Ph$, $R^2 = t-Bu$; n = 2XVIII: $R^1 = R^2 = n-Bu$; n = 2XIX: $R^1 = R^2 = Ph$; n = 3)

Bei exakter Einhaltung der Stöchiometrie werden die Verbindungen in guten

Ausbeuten und hoher Reinheit erhalten. Sie repräsentieren hochsiedende, viskose und luftempfindliche Flüssigkeiten. Die Distannanstruktur von XVII–XIX folgt aus den ${}^{1}J({}^{119}Sn{}^{117}Sn)$ -Kopplungskonstanten, die mit Werten von 3742.3 Hz für XVIII und 3559.3 Hz für XIX im Erwartungsbereich von Hexaalkyldistannanen liegen [24], sowie dem Auftreten von jeweils zwei unterschiedlichen Kopplungen der Methylprotonen und für XVII und XVIII auch der ${}^{31}P$ -Kerne mit den beiden Zinnatomen. XVII enthält zwei chirale Phosphoratome im Molekül und tritt demzufolge als Diastereomerengemisch mit separaten Signalmustern in den NMR-Spektren auf. Aus der Signalintensität folgt, dass beide Isomere zu gleichen Teilen gebildet werden.

Versetzt man I–VIII im Molverhältnis 1/2 mit Natrium in flüssigem Ammoniak, so führt die Reaktion über die Stufe des Distannans zu Lösungen der entsprechenden 2- und 3-diorganophosphinoalkylsubstituierten Natriumstannide, die für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen. Lösungen der analogen Lithiumstannide in THF sind erhältlich, wenn man I–VIII mit überschüssigem Lithium (1/10) im genannten Lösungsmittel zur Reaktion bringt [23]. Selbstverständlich gelangt man zu den Alkalistannidlösungen auch, wenn man von den Distannanen des Typs XVII–XIX ausgeht.



Am Beispiel des $Me_2Sn(M)(CH_2)_2PBu-n_2$ (M = Li, Na) wurde die Existenz der beschriebenen Alkalistannide sowohl in flüssigem Ammoniak als auch in THF durch Folgereaktionen mit Trimethylzinnchlorid nachgewiesen, wobei als Reaktionsprodukt das Distannan XX gebildet wird (Gl. 7).

Der Strukturbeweis für XX erfolgt in Analogie zu XVII–XIX, wobei in den ¹Hund ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren für die beiden unterschiedlichen Organozinngruppen im Molekül jeweils zwei Signalmuster auftreten. Bei der Darstellung der Alkalistannide aus I und V wurde beobachtet, dass in Abhängigkeit von der Reaktionsführung die Stannidbildung stets von einer Spaltung der P–Phenyl-Bindung durch das Alkalimetall begleitet ist.

Die diorganophosphinoalkylsubstituierten Zinnhydride (XIV-XVI), Distannane (XVII-XIX) und Alkalistannide repräsentieren interessante Chelatliganden zur Herstellung von P-stabilisierten Übergangsmetallacyclen mit Metall-Zinn-Bindungen. Erste Ergebnisse über entsprechende Platinkomplexe wurden von uns bereits publiziert [2].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgasatmosphäre und mit nach üblichen Verfahren gereinigten und getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt.

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker WP-200 (¹H, ¹³C, ³¹P, ¹¹⁹Sn) und Varian HA-100 (¹H) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS (¹H, ¹³C), 85%-ige H₃PO₄ (³¹P) und Tetramethylstannan (¹¹⁹Sn). Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung.

2-Diorganophosphinoethyl- und 3-Diorganophosphinopropyl-trimethylstannane

Einige der erwähnten Verbindungen wurden von uns bereits beschrieben [1,4,11]. In Tab. 4 sind deshalb nur die im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierten Vertreter charakterisiert. Zur Strukturermittlung von I-VIII sind in Tab.3 jedoch auch die NMR-Parameter der bereits bekannten Verbindungen aufgeführt.

Der synthetische Zugang zu der Substanzklasse via radikalische Addition von Trimethylzinnhydrid an die entsprechenden Vinyl- bzw. Allyl-diorganophosphine erfolgt nach von uns bereits publizierten Vorschriften [1,4,11].

2-Diphenylphosphinoethyl- und 3-Diphenylphosphinopropyl-trimethylstannan können auch nach folgender Vorschrift dargestellt werden:

Aus 0.1-0.2 mol Trimethylzinnchlorid und der doppelten Menge Natrium wird in 400 ml flüssigem Ammoniak bei etwa -70° C eine Lösung von Natrium-trimethylstannid hergestellt [25], zu der langsam eine etherische Lösung der äquivalenten Menge 2-Chlorethyl- bzw. 3-Chlorpropyl-diphenylphosphin [26] getropft wird. Der Ammoniak wird anschliessend abgedampft, der Rückstand mit Ether versetzt, vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert und das Filtrat nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert (Einzeldaten s. Tab. 4).

Diorganophosphinoalkyl-dimethylzinnchloride I-VIII

Etwa 0.05 mol Me₃Sn(CH₂)_nPR¹R² (n = 2, 3) werden im Molverhältnis 1/1.1 mit Trimethylzinnchlorid versetzt, dann wird die Mischung ohne Lösungsmittel einige Stunden auf ca. 60°C erwärmt und anschliessend 1–2 Tage bei Raumtemperatur

R ¹	R ²	n	Sdp.	Ausb.	Summenformel	Analysen ((Gef. (ber.) (%))
			(°C/Torr)	(% d.Th.)	(Molmasse)	C	Н
Су	Су	2	120-122/0.03	75	$C_{17}H_{35}PSn$ (389.1)	52.34 (52.47)	9.14 (9.07)
n-Bu	n-Bu	2	85-87/0.1	88	$C_{13}H_{31}PSn$ (337.1)	46.81 (46.32)	9.21 (9.27)
Ph	Ph	3	114-116/0.03	70	$C_{18}H_{25}PSn$ (391.1)	54.83 (55.28)	6.31 (6.44)
Су	Су	3	127-128/0.03	62	$C_{18}H_{37}PSn$ (403.2)	53.74 (53.62)	9.21 (9.25)
n-Bu	n-Bu	3	105-107/0.2	52	C ₁₄ H ₃₃ PSn (351.1)	48.03 (47.89)	9.51 (9.47)

TABELLE 4 EINZELDATEN VON Me₂Sn(CH₂)_PR¹R²

4 4 C		=	Schmp.	Ausb.	Summenformel	Analysen (t	Gef. (ber.) (%))		
44 42 C			(°C)	(% d.Th.)	(Molmasse)	C	H	c	
II Ph	Ph	2	103-105	65	C ₁₆ H ₂₀ CIPSn	48.12	5.21	60.6	
II Ph					(397.5)	(48.35)	(5.07)	(8.92)	
من 111 م	t-Bu	2	138-140 a	60	C ₁₄ H ₂₄ CIPSn	44.10	6.40	(9.11)	•
111 p Cv					(377.5)	(44.54)	(6.41)	(6:39)	
	ç	2	65-67	54	C ₁₉ H ₄₁ Cl ₂ PSn ₂	37.72	6.71	10.98	
					(608.8)	(37.48)	(6.79)	(11.65)	
IV n-B	n-Bu	2	120-122/0.1 °	51	C ₁₂ H ₂₈ CIPSn	40.63	7.63	10.18	
					(357.5)	(40.32)	(1.89)	(6.92)	
V Ph	Ph	£	87-89	83	C ₁₇ H ₂₂ CIPSn	50.35	5.59	8.66	
					(411.5)	(49.62)	(5.39)	(8.62)	
VI Ph	t-Bu	ę	130–132 a	78	C ₁₅ H ₂₆ CIPSn	46.62	6.86	9.35	
					(391.5)	(46.02)	(6:69)	(90.6)	
VII Cy	ç	ę	105-107	81	C ₁₇ H ₃₄ CIPSn	48.53	8.31	8.83	
					(423.6)	(48.20)	(8.09)	(8.37)	
VIII n-B	n n-Bu	ŝ	142-144/0.2 °	55	C ₁₃ H ₃₀ CIPSn	41.79	8.12	9.43	
					(371.5)	(42.03)	(8.14)	(9.55)	

^a Im Röhrchen. ^b 1:1-Addukt mit Me₃SnCl. ^c Sdp. (°C/Torr).

TABELLE 5 EINZELDATEN VON $Me_2Sn(CI)(CH_2)_n PR^1 R^2$ (I-VIII) belassen. Nach Zugabe von Hexan fallen I-III sowie V-VII als farblose, kristalline Feststoffe aus. Nach ihrer Entfernung aus der Reaktionsmischung wird das Hexan im Vakuum entfernt. Man gibt noch einmal 1-2 g Trimethylzinnchlorid in den Ansatz und wiederholt obige Verfahrensweise, wobei weiteres Produkt erhalten wird. Die vereinigten Chargen kristallisiert man aus Benzol/Hexan um. I, II, V und VI können auch durch Lösen in Ethanol und Ausfällen mit Wasser gereinigt werden.

Im Falle von IV und VIII wird vor der Destillation der Reaktionsmischung zweibis dreimal das während der Reaktion gebildete Tetramethylstannan bei Raumtemperatur im Wasserstrahlpumpenvakuum in eine Kühlfalle aus dem Gleichgewicht entfernt. IV und VIII werden schliesslich durch fraktionierte Destillation von unumgesetztem Me₃Sn(CH₂)_nPBu-n₂ (n = 2, 3) getrennt (Einzeldaten s. Tab. 5).

2-t-Butyl-phenylphosphinylethyl-dimethylzinnchlorid

Eine Lösung von 0.01 mol II in 50 ml Aceton wird bei Raumtemperatur so lange mit einer gesättigten acetonischen $KMnO_4$ -Lösung versetzt, bis die über dem ausgeschiedenen Braunstein stehende Lösung schwach rosa gefärbt ist. Nach Abtrennen vom MnO_2 und Entfernen des Lösungsmittels wird der farblose, kristalline Rückstand aus $CH_2Cl_2/Hexan$ umkristallisiert.

Schmp.: $151-152^{\circ}C$ ([4]: $149-151^{\circ}C$). Analysen Gef.: C, 42.64; H, 6.37; Cl, 9.25. C₁₄H₂₄OClPSn ber.: C, 42.73; H, 6.15; Cl, 9.01%. IR (CCl₄): $1136s \text{ cm}^{-1}$ (ν (P=O)). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.74 ppm(s) (SnCH₃), ²J(¹¹⁹SnC¹H) 71.3 Hz; 0.78 ppm(d) (PC₄H₉-t), ³J(³¹PCC¹H) 15.4 Hz. ³¹P-NMR (CDCl₃): 59.4 ppm(s), J(¹¹⁹Sn ~ ³¹P) 39.2 Hz. ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): 3.4 ppm(d), J(¹¹⁹Sn ~ ³¹P) 38.4 Hz.

3-t-Butyl-phenylphosphinylpropyl-dimethylzinnchlorid

Die Darstellung erfolgt aus VI und KMnO₄ in analoger Weise. Schmp.: 204–205°C ([11]: 203–205°C). Analysen Gef.: C, 44.16; H, 6.34; Cl, 9.08. $C_{15}H_{26}$ OCIPSn ber.: C, 44.21; H, 6.43; Cl, 8.70%. IR (CCl₄): 1138s cm⁻¹ (ν (P=O)). ¹H-NMR (C₆D₆): 0.79 ppm(s) (SnCH₃), ²J(¹¹⁹SnC¹H) 70.0 Hz; 0.90 ppm(d) (PC₄H₉-t), ³J(³¹PCC¹H) 15.3 Hz. ³¹P-NMR (C₆D₆): 59.1 ppm(s), J(¹¹⁹Sn ~ ³¹P) 29.2 Hz.

2-Diphenyl- und 2-t-Butyl-phenylthiophosphinylethyl-dimethylzinnchlorid (IX und X)

Etwa 0.01 mol I bzw. II werden in 50 ml Benzol im Molverhältnis 1/1 mit einem geringen Überschuss Schwefel versetzt und die Lösung 1 h zum Sieden erhitzt. Zur Abtrennung von unumgesetztem Schwefel nimmt man nach Abdampfen des Benzols in Chloroform auf und filtriert. Nach Entfernen des Chloroforms und Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan erhält man IX und X als farblose Kristalle.

IX: Schmp. 112–113°C. Analysen Gef.: C, 44.67; H, 4.75; S, 7.68. $C_{16}H_{20}$ SClPSn ber.: C, 44.74; H, 4.69; S, 7.47%. ¹H-NMR (CDCl₃): 0.72 ppm(s) (SnCH₃), ²J(¹¹⁹SnC¹H) 67.1 Hz.

X: Schmp.: 190–192°C. Analysen Gef.: C, 41.22; H, 6.09; S, 7.75. $C_{14}H_{24}$ SCIPSn ber.: C, 41.06; H, 5.91; S, 7.83%. ¹H-NMR (CDCl₃): 0.81 ppm (SnCH₃) (breiter Signalberg; keine ²J(¹¹⁹SnC¹H)-Kopplung erkennbar); 1.02 ppm(d) (PC₄H₉-t), ³J(³¹PCC¹H) 16.5 Hz.

(Dimethyl-chlorostannylalkyl)diorganomethylphosphoniumiodide XI-XIII

Eine Suspension von etwa 0.01 mol II, VI bzw. VII in 80 ml Ether wird mit überschüssigem Methyliodid versetzt und jeweils 5 h bei Raumtemperatur und in der Siedehitze gerührt. Die heterogene Reaktion liefert XI-XIII in quantitativer Ausbeute als farblose, kristalline Produkte, die nach dem Abfiltrieren aus $CH_2Cl_2/Hexan$ umkristallisiert werden.

XI: Schmp.: 160–162°C. Analysen Gef.: C, 34.14; H, 5.33. $C_{15}H_{27}CIIPSn$ ber.: C, 34.69; H, 5.24%. ¹H-NMR (CDCl₃): 1.22 ppm(s) (SnCH₃), ²J(¹¹⁹SnC¹H) 71.4 Hz; 1.01 ppm(d) (PC₄H₉-t), ³J(³¹PCC¹H) 16.1 Hz; 1.84 ppm(d) (PCH₃), ²J(³¹PC¹H) 12.3 Hz. ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): -34.5 ppm(d), ³J(¹¹⁹SnCC³¹P) 316.7 Hz. ³¹P-NMR (CDCl₃): 41.8 ppm(s), ³J(¹¹⁹SnCC³¹P) 316.5 Hz.

XII: Schmp.: 146–148°C. Analysen Gef.: C, 35.81; H, 5.52. $C_{16}H_{29}$ ClIPSn ber.: C, 36.02; H, 5.48%. ¹H-NMR (CDCl₃): 0.94 ppm(s) (SnCH₃), ²J(¹¹⁹SnC¹H) 67.6 Hz; 1.26 ppm(d) (PC₄H₉-t), ³J(³¹PCC¹H) 17 Hz; 2.28 ppm(d) (PCH₃), ²J(³¹PC¹H) 12.2 Hz. ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): -0.1 ppm(d), ⁴J(¹¹⁹SnCCC³¹P) 10.8 Hz. ³¹P-NMR (CDCl₃): 38.5 ppm(s), ⁴J(¹¹⁹SnCCC³¹P) 9.7 Hz.

XIII: Schmp.: 97–99°C. Analysen Gef.: C, 37.92; H, 6.55. $C_{18}H_{37}$ ClIPSn ber.: C, 38.23; H, 6.60%. ¹H-NMR (CDCl₃): 1.10 ppm(s) (SnCH₃), ²J(¹¹⁹SnC¹H) 71.0 Hz; 1.94 ppm(d) (PCH₃), ²J(³¹PC¹H) 12.9 Hz. ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): 1.2 ppm(d), ⁴J(¹¹⁹SnCCC³¹P) 16.4 Hz. ³¹P-NMR (CDCl₃): 33.8 ppm(s), ⁴J(¹¹⁹SnCCC³¹P) 15.6 Hz.

Diorganophosphinoalkyl-dimethylzinnhydride XIV-XVI

Eine Lösung von etwa 0.03 mol IV, V bzw. VI in 100 ml Ether tropft man im Molverhältnis 1/0.5 bei -20° C zu einer kräftig gerührten Suspension von Lithiumalanat in 50 ml Ether. Nach Beendigung der Zugabe und mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird unter Kühlung mit Wasser bis zur Bildung eines körnigen Niederschlages zersetzt, filtriert bzw. abdekantiert und der nach Einengen des getrockneten Filtrats verbleibende Rückstand destilliert.

XIV: Sdp. 91–93°C/0.04 Torr. Ausb. 62%. Analysen Gef.: C, 44.48; H, 8.89. $C_{12}H_{29}PSn$ ber.: C, 44.62; H, 9.05%. IR (kap.): 1805s cm⁻¹ (ν (Sn–H)). ¹H-NMR (C₆D₆): 0.14 ppm(d) (SnCH₃), ²J(¹¹⁹SnC¹H) 55.7 Hz, ³J(¹HSnC¹H) 2.4 Hz; 4.97 ppm(m) (SnH). ¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆): -93.1 ppm, ³J(¹¹⁹SnCC³¹P) 131.5 Hz, ¹J(¹¹⁹Sn¹H) 1698.1 Hz. ³¹P-NMR (C₆D₆): -25.4 ppm(s), ³J(¹¹⁹SnCC³¹P) 131.0 Hz.

XV: Sdp. 140–145°C/0.5 Torr. Ausb. 45%. Analysen Gef.: C, 54.28; H, 6.08. $C_{17}H_{23}PSn$ ber.: C, 54.15; H, 6.15%. IR (kap.): 1820s cm⁻¹ (ν (Sn-H)). ¹H-NMR (C_6D_6): 0.05 ppm(d) (SnCH₃), ²J(¹¹⁹SnC¹H) 55.5 Hz, ³J(¹HSnC¹H) 2.3 Hz; 4.82 ppm(m) (SnH).

XVI: Sdp. 94–97°C/0.1 Torr. Ausb. 53%. Analysen Gef.: C, 50.61; H, 7.78. $C_{15}H_{27}PSn$ ber.: C, 50.46; H, 7.62%. IR (kap.): 1830s cm⁻¹ (ν (Sn-H)). ¹H-NMR (C₆D₆): 0.17 ppm(dd) (SnCH₃), ²J(¹¹⁹SnC¹H) 55.2 Hz, ³J(¹HSnC¹H) 2.7 Hz, J(³¹P ~ SnC¹H) 1.0 Hz; 1.08 ppm (d) (PC₄H₉-t), ³J(³¹PCC¹H) 11.5 Hz; 4.84 ppm(m) (SnH).

Bis-diorganophosphinoalkyl-tetramethyldistannane XVII-XIX

Etwa 0.03 mol II, IV bzw. V werden mit 50 ml Ether in 300-400 ml flüssigem Ammoniak suspendiert und unter Rühren bei -50° C im Molverhältnis 1/1 portionsweise mit Natrium versetzt. Das sofortige Verschwinden der durch das in Lösung gehende Metall bedingten Blaufärbung zeigt eine zügige Reaktion an. Von der nach beendeter Natrium zugabe verbleibenden farblosen Reaktionsmischung wird der Ammoniak abgedampft und durch Ether ersetzt. Nach dem Abtrennen des Natriumchlorids wird das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel und anderen leichtflüchtigen Bestandteilen befreit.

XVII und XIX sind viskose Öle, die nicht destilliert werden, während XVIII im Vakuum fraktioniert werden kann.

XVII: Analysen Gef.: C, 48.57; H, 7.38. $C_{28}H_{48}P_2Sn_2$ ber.: C, 49.16; H, 7.07%. ¹H-NMR (C_6D_6): 0.30 ppm(s), 0.32 ppm(s) (SnCH₃), ²J(¹¹⁹SnC¹H) 46.5, 46.1 Hz, ³J(¹¹⁹SnSnC¹H) 15.2, 16.4 Hz; 0.95 ppm(d) (PC₄H₉-t), ³J(³¹PCC¹H) 11.4 Hz. ¹¹⁹Sn-NMR (C_6D_6): -96.0 ppm(dd), -96.4 ppm(dd), ³J(¹¹⁹SnCC³¹P) 137.9, 137.0 Hz, ⁴J(¹¹⁹SnSnCC³¹P) 28.4, 29.0 Hz. ³¹P-NMR (C_6D_6): 8.61 ppm(s), 8.64 ppm(s), ³J(¹¹⁹SnCC³¹P) 136.8, 137.0 Hz, ⁴J(¹¹⁹SnSnCC³¹P) 27.0 Hz.

XVIII: Sdp. 178–182°C/0.03 Torr. Ausb. 78%. Analysen Gef.: C, 44.63; H, 8.61. $C_{24}H_{56}P_2Sn_2$ ber.: C, 44.76; H, 8.76%. ¹H-NMR (C_6D_6): 0.36 ppm(s) (SnCH₃), ²J(¹¹⁹SnC¹H) 46.4 Hz, ³J(¹¹⁹SnSnC¹H) 15.4 Hz. ¹¹⁹Sn-NMR (C_6D_6): -95.2 ppm(dd), ³J(¹¹⁹SnCC³¹P) 123.1 Hz, ⁴J(¹¹⁹SnSnCC³¹P) 22.8 Hz, ¹J(¹¹⁹Sn¹¹⁷Sn) 3742.3 Hz. ³¹P-NMR (C_6D_6): -25.7 ppm(s), ³J(¹¹⁹SnCC³¹P) 121.4 Hz, ⁴J(¹¹⁹SnSnCC³¹P) 22.0 Hz.

XIX: Analysen Gef.: C, 54.57; H, 5.73. $C_{34}H_{44}P_2Sn_2$ ber.: C, 54.30; H, 5.90%. ¹¹⁹Sn-NMR (C_6D_6): -102.5 ppm(s), ¹J(¹¹⁹Sn¹¹⁷Sn) 3559.3 Hz. ³¹P-NMR (C_6D_6): -17.2 ppm(s).

1,1,1-Trimethyl-2,2-dimethyl-2-(2-di-n-butylphosphinoethyl)-distannan (XX)

(A) Unter kräftigem Rühren wird zu 1 g (0.14 mol) Lithiumschnitzeln in 10 ml THF eine Lösung von 4.8 g (0.0075 mol) XVIII in 20 ml THF getropft. Nach einiger Zeit zeigt eine gelb-grüne Verfärbung der Lösung die beginnende Reaktion an. Es wird noch 3-4 h bei Raumtemperatur und anschliessend 1 h bei 50°C gerührt. Die nach der Filtration erhaltene gelb-braune Stannidlösung wird unter Rühren bei 0°C zu 3 g (0.015 mol) Trimethylzinnchlorid, gelöst in 30 ml THF, getropft, wobei eine Entfärbung stattfindet. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das THF im Vakuum entfernt und durch Ether substituiert. Zur Entfernung des Lithiumchlorids wird mit 30 ml Wasser versetzt, die etherische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Ether extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels von der vereinigten etherischen Lösung wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausb. 3.7 g (51.1%).

(B) Zu einer Suspension von 7.3 g (0.02 mol) IV in 150 ml flüssigem Ammoniak und 20 ml Ether werden unter Rühren bei -50° C portionsweise 0.95 g (0.04 mol) Natrium zugefügt. Es resultiert eine hellgelbe Lösung, zu der 4 g (0.02 mol) Trimethylzinnchlorid, gelöst in 30 ml Ether, zugetropft werden, wobei sich die Lösung aufhellt. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird in Ether aufgenommen, vom Natriumchlorid abfiltriert und nach Einengen des Filtrats im Vakuum destilliert. Ausb. 6.5 g (65.5%).

Sdp. 137–140°C/0.03 Torr. Analysen Gef.: C, 37.18; H, 7.66. $C_{15}H_{37}PSn_2$ ber.: C, 37.08; H, 7.68%. ¹H-NMR (C_6D_6): 0.28 ppm(s) (Sn(CH₃)₂), ²J(¹¹⁹SnC¹H) 48.7 Hz, ³J(¹¹⁹SnSnC¹H) 16.20 Hz; 0.30 ppm(s) (Sn(CH₃)₃), ²J(¹¹⁹SnC¹H) 48.7 Hz, ³J(¹¹⁹SnSnC¹H) 15.5 Hz. ¹¹⁹Sn-NMR (C_6D_6): -96.2 ppm(d) (Sn(CH₃)₂), ³J(¹¹⁹SnCC³¹P) 121.2 Hz; -107.3 ppm(d) (Sn(CH₃)₃), ⁴J(¹¹⁹SnSnCC³¹P) 25.7 Hz, ¹J(¹¹⁹Sn¹¹⁷Sn) 3987.3 Hz. ³¹P-NMR (C_6D_6): -25.7 ppm(s), ³J(¹¹⁹SnCC³¹P) 120.9 Hz, ⁴J(¹¹⁹SnSnCC³¹P) 25.3 Hz.

Literatur

- 1 H. Weichmann, G. Quell und A. Tzschach, Z. Anorg. Allg. Chem., 462 (1980) 7.
- 2 H. Weichmann, J. Organomet. Chem., 238 (1982) C49.
- 3 H. Weichmann, Z. Chem., 22 (1982) 345 (Tagungsbericht).
- 4 H. Weichmann, C. Mügge, A. Grand und J.B. Robert, J. Organomet. Chem., 238 (1982) 343.
- 5 G. Tagliavini, G. Pilloni und G. Plazzogno, Ric. Sci., 36 (1956) 114.
- 6 H.G. Kuivila, J.E. Dixon, P.L. Maxfield, N.M. Scarpa, T.M. Topka, K.H. Tsai und K.R. Wursthorn, J. Organomet. Chem., 86 (1975) 89.
- 7 V.S. Petrosyan, N.S. Yashini und O.A. Reutov, Adv. Organometal. Chem., 14 (1976) 63.
- 8 T.N. Mitchell, J. Organomet. Chem., 59 (1973) 189.
- 9 T.F. Bolles und R.S. Drago, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 3921.
- 10 Y. Farhangi und D.P. Graddon, J. Organomet. Chem., 87 (1975) 67.
- 11 H.P. Abicht, C. Mügge und H. Weichmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 467 (1980) 203.
- 12 P.J. Smith und A.P. Tupciauskas, Ann. Rep. NMR Spectroscopy, 8 (1978) 291.
- 13 J.D. Kennedy und W. McFarlane, Rev. Si, Ge, Sn and Pb Comp., 1 (1974) 235.
- 14 J. Otera, J. Organomet. Chem., 221 (1981) 57.
- 15 C. Mügge, H. Weichmann und A. Zschunke, J. Organomet. Chem., 192 (1980) 41.
- 16 A. Tzschach et al. (unveröffentlicht).
- 17 P.G. Harrison, K. Molloy, R.C. Phillips, P.J. Smith und A.J. Crowe, J. Organomet. Chem., 160 (1978) 421.
- 18 V. Mark, C.H. Dungan, M.M. Crutchfield und J.R. van Wazer, Top. Phosphorus Chem., 5 (1969) 380.
- 19 P.G. Harrison, S.E. Ulrich und J.J. Zuckerman, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 5398.
- 20 M.K. Das, J. Buckle und P.G. Harrison, Inorg. Chim. Acta, 6 (1972) 17.
- 21 E.J. Kupchik in A.K. Sawyer (Hrsg.), Organotin Compounds, Vol. 1, 7, Marcel Dekker, New York, 1970.
- 22 A.K. Sawyer, Organotin Compounds, Vol. 2, 823, Marcel Dekker, New York, 1972.
- 23 D.D. Davis und C.E. Gray, Organomet. Chem. Rev. A, 6 (1970) 298.
- 24 T.N. Mitchell und G. Walter, J. Chem. Soc., Perkin II, (1977) 1842.
- 25 C.A. Kraus und W.V. Sessions, J. Amer. Chem. Soc., 47 (1925) 2361.
- 26 S.O. Grim und R.C. Barth. J. Organomet. Chem., 94 (1975) 327.