

Synthese der Stannatetraphospholane $(t\text{BuP})_4\text{SnR}_2$ ($\text{R} = t\text{Bu}, n\text{Bu}, \text{C}_6\text{H}_5$) und $(t\text{BuP})_4\text{Sn}(\text{Cl})n\text{Bu}$ Molekül- und Kristallstruktur von $(t\text{BuP})_4\text{Sn}(t\text{Bu})_2$

D. Bongert, H.-D. Hausen, W. Schwarz, G. Heckmann und H. Binder*

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1995.

Professor Ekkehard Fluck zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Bei der Reaktion zwischen dem Diphosphid $\text{K}_2[t\text{BuP}(t\text{BuP})_2\text{P}t\text{Bu}]$ **4** und den Halogenstannanen $(t\text{Bu})_2\text{SnCl}_2$, $(n\text{Bu})_2\text{SnCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ bzw. $n\text{BuSnCl}_3$ im Molverhältnis 1:1 findet eine [4 + 1]-Cyclokondensationsreaktion statt, bei der die Stannatetraphospholane $(t\text{BuP})_4\text{SnR}_2$ **3b–3d** bzw. $(t\text{BuP})_4\text{Sn}(\text{Cl})n\text{Bu}$ **3e** mit dem binären Fünfring-

gerüst P_4Sn gebildet werden. Von **3b** wurde eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt; das Fünfringgerüst zeigt eine planare Konformation. Die Verbindungen **3b–3e** wurden Massen- und NMR-spektroskopisch charakterisiert; **3b–3d** liefern im $^3\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein AA'MM'- (AA'MM'X)-, **3e** dagegen ein ABCD- (ABCDX)-Spinsystem.

Synthesis of the Stannatetraphospholanes $(t\text{BuP})_4\text{SnR}_2$ ($\text{R} = t\text{Bu}, n\text{Bu}, \text{C}_6\text{H}_5$) and $(t\text{BuP})_4\text{Sn}(\text{Cl})n\text{Bu}$ Molecular and Crystal Structure of $(t\text{BuP})_4\text{Sn}(t\text{Bu})_2$

Abstract. The reaction of the diphosphide $\text{K}_2[t\text{BuP}(t\text{BuP})_2\text{P}t\text{Bu}]$ **4** with the halogenostannanes $(t\text{Bu})_2\text{SnCl}_2$, $(n\text{Bu})_2\text{SnCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ or $n\text{BuSnCl}_3$ in a molar ratio of 1:1 leads via a [4 + 1]-cyclocondensation reaction to the stannatetraphospholanes $(t\text{BuP})_4\text{SnR}_2$ **3b–3d** and $(t\text{BuP})_4\text{Sn}(\text{Cl})n\text{Bu}$ **3e**, respectively, with the binary 5-membered P_4Sn ring system. **3b** was characterized by a single crystal structure analysis; the 5-membered ring exists in a planar conformation. The com-

pounds **3b–3e** were identified by NMR and also by mass spectroscopy; the $^3\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR spectra of **3b–3d** showed an AA'MM' (AA'MM'X), **3e** on the other hand an ABCD (ABCDX) spin system.

Keywords: Phosphorus tin heterocycles; syntheses; crystal structure; NMR

Einleitung

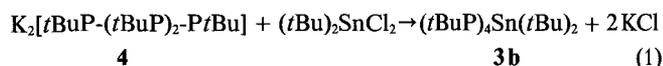
Vor kurzem berichteten wir über Synthesen und Strukturbestimmungen der binären Heterocyclopolyphosphane $(t\text{BuP})_4\text{BN}(i\text{Pr})_2$ **1** [1], $(t\text{BuP})_4\text{SiCl}_2$ **2** [2] und $(t\text{BuP})_4\text{SnMe}_2$ **3a** [3]. Wichtigstes Merkmal von **1**, **2** und **3a** ist das chirale fünfgliedrige Ringsystem P_4X ($\text{X} = \text{B}, \text{Si}, \text{Sn}$) in der *envelope*-Konformation; dabei fällt auf, daß in **1** und **2** ein P-Atom deutlich aus der Ebene der übrigen Ringatome herausgerückt ist. Im Gegensatz dazu findet man für **3a** [3] und auch für P_4C -Fünfringe [4] mit *envelope*-Konformation immer das Heteroatom aus der Ringebene herausgerückt. In allen drei Molekülen (**1**, **2**, **3a**) sind die *tert*-Butylgruppen an benachbarten Phosphoratomen *trans*-ständig angeordnet. Da im Falle von **2** bzw. **3a** das Heteroatom jeweils zwei gleiche geminale Substi-

tuenten trägt, kann die Konformation nicht mit einer Minimierung der Ringspannung erklärt werden; vielmehr sind Packungseffekte im Feststoff als ausschlaggebend anzusehen.

Weiterführende Untersuchungen an derartigen Ringsystemen ergaben inzwischen, daß auch die planare Konformation existiert, über die im folgenden berichtet werden soll.

Darstellung von $(t\text{BuP})_4\text{Sn}(t\text{Bu})_2$ (**3b**)

Der Heterocyclus **3b** wurde analog zur Darstellung von **3a** [3] durch eine [4 + 1]-Cyclokondensation von 1,4-Dikalium-1,2,3,4-tetra-*t*-butyl-tetraphosphid **4** [5] mit $(t\text{Bu})_2\text{SnCl}_2$ synthetisiert, Gl. (1).



Die Umsetzung wird in Hexan bei -78°C unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur durchgeführt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein AA'MM'-Spinsystem mit Zinnsatelliten, das von **3b** herrührt; für $\delta^{119}\text{Sn}$ wurde ein Wert von $+226,7$ ppm gefunden (siehe NMR-Teil). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind außerdem noch die Signale von $(\text{tBuP})_n$ ($n = 3, 4$) sowie Spuren von $\text{H}(\text{tBuP})-(\text{tBuP})_2\text{-P}(\text{t-Bu})\text{H}$ zu erkennen. Die Entstehung der Cyclophosphane ist auf eine Redoxreaktion zurückzuführen [1]; das offenkettige Tetraphosphan entsteht wahrscheinlich durch Hydrolyse von **4**. Die Nebenprodukte machen insgesamt ca. 10% aus. Nach dem Einengen der Reaktionslösung kann **3b** in kristalliner Form erhalten werden.

In analoger Weise wurden außerdem die am Zinnatom zweifach Alkyl- bzw. Aryl-substituierten Derivate **3c** und **3d** sowie das gemischt substituierte Halogen-Alkyl-Derivat **3e** dargestellt und NMR- und Massenspektroskopisch charakterisiert. Der analoge Fünfring $(\text{tBuP})_4\text{-Sn}(\text{Cl})\text{CH}_3$ konnte nicht als einheitliches Produkt isoliert werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **4** mit CH_3SnCl_3 enthält jedoch denselben Linienschema wie jenes von **3e** ($\delta^{31}\text{P}$ (ppm): 34,1; 19,6; 4,6; $-15,2$; siehe NMR-Teil).

Kristall- und Molekülstruktur von $(\text{tBuP})_4\text{Sn}(\text{tBu})_2$ (**3b**)

Von der Verbindung **3b** konnten durch Kristallisation aus *n*-Hexan geeignete Einkristalle erhalten werden, von denen einer ausgewählt, unter Nujol präpariert und in eine Glaskapillare eingeschmolzen wurde. Meßparameter und kristallographische Daten sind in Tabelle 1 aufgelistet, Lageparameter und Parameter der isotropen Temperaturfaktoren finden sich in Tabelle 2, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in Tabelle 3. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **3b** sowie das Nummerierungsschema.

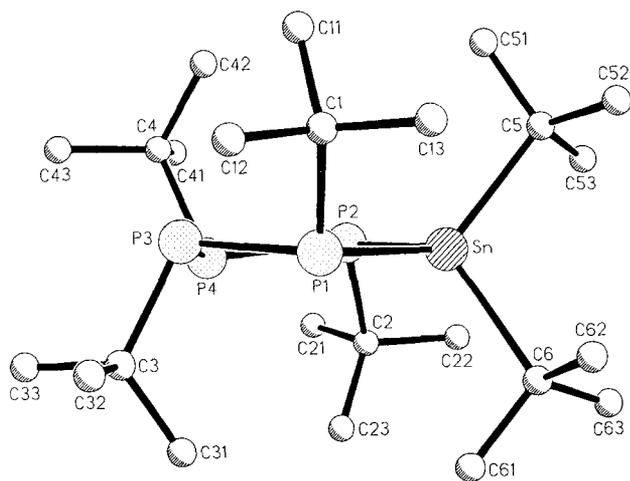


Abb. 1 Darstellung der Molekülstruktur von **3b**

Tabelle 1 Kristalldaten und Angaben zu der Kristallstrukturbestimmung von **3b** [11]

3b	
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{P}_4\text{Sn}$
Formelmass g/mol	585,2
Kristallabmessungen (mm)	$0,35 \times 0,25 \times 0,15$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{Pna}2_1$
Gitterkonstanten (pm)	$a = 986,6(2); b = 1679,5(3); c = 1878,2(3)$
Zellvolumen V (pm ³)	$3112,0(14) \times 10^6$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet) g/cm ³	1,249
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer Siemens P4
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ (Graphitmonochromator)
Meßtemperatur	-100°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	$49 (20^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ)$
Meßbereich, Abtastmodus	$3^\circ \leq 2\theta \leq 58^\circ \omega$ -scans
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 \leq h \leq 13; 0 \leq k \leq 22; 0 \leq l \leq 25$
Zahl der gemessenen Reflexe	5297
Zahl der unabhängigen Reflexe	4501
Zahl der beobachteten Reflexe	2845
$(F > 4\sigma(F))$	
F(000)	1232
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	1,036
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor
Strukturaufklärung	direkte Methode
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (volle Matrix, 261 variable Parameter); Nichtwasserstoffatome anisotrop; H-Atome berechnet unter Vorgabe idealer Geometrie und C—H-Bindungslängen von 96 pm (riding model); U_{iso} fest bei 800 pm^2 ; minimierte Funktion $\sum w(F_o - F_c)^2$
Atomformfaktoren	Int. Tables for X-Ray Crystallography; Vol. IV Kynoch Press; Birmingham, Engl. 1974
$R_1 = \sum(F_o - F_c) / \sum F_o $	0,058
$R_2 = \{\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w(F_o)^2\}^{1/2}$	0,056
GOOF	0,99
Max./min. Differenzelektronendichte [$\times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	1,16 / $-1,1$
Programmsystem	SHELXTL PC; Siemens Analytical X-Ray Instruments, Release 4.1, May 1990

Tabelle 2 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm^2) von **3b**

	x	y	z	U(eq)*
Sn	935(1)	9636(1)	1646(1)	252(2)
P(1)	1568(3)	11091(2)	1469(1)	252(8)
P(2)	1691(3)	9010(2)	483(2)	289(9)
P(3)	2545(4)	11137(2)	416(2)	287(9)
P(4)	2330(3)	10010(2)	-198(2)	283(8)
C(5)	2006(15)	8815(8)	2410(8)	406(43)
C(51)	3461(18)	8734(12)	2230(10)	910(81)
C(52)	1822(22)	9083(12)	3174(8)	749(76)
C(53)	1359(21)	8029(9)	2281(11)	973(88)
C(6)	-1234(11)	9812(8)	1975(7)	344(39)
C(61)	-1929(12)	10368(9)	1455(7)	533(48)
C(62)	-1149(15)	10264(11)	2678(9)	643(62)
C(63)	-2020(17)	9053(10)	2069(12)	883(79)
C(1)	2939(13)	11451(8)	2107(7)	374(39)
C(11)	4315(14)	11031(10)	2028(10)	660(59)
C(12)	3179(14)	12330(8)	1937(8)	557(52)
C(13)	2406(22)	11378(10)	2854(8)	648(70)
C(2)	156(13)	8566(8)	-18(7)	395(41)
C(21)	763(15)	8171(9)	-693(7)	483(48)
C(22)	-383(19)	7924(10)	473(10)	771(67)
C(23)	-888(14)	9155(10)	-232(9)	613(57)
C(3)	1324(15)	11784(8)	-88(7)	451(46)
C(31)	-101(14)	11471(9)	-133(8)	524(51)
C(32)	1319(16)	12607(7)	271(8)	530(54)
C(33)	1874(19)	11896(9)	-851(7)	576(58)
C(4)	4194(13)	9768(8)	-364(7)	398(40)
C(41)	4233(14)	8977(9)	-769(8)	471(47)
C(42)	5004(14)	9652(11)	318(9)	639(59)
C(43)	4758(18)	10427(10)	-825(10)	685(63)

*) äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

In Übereinstimmung mit den NMR-Befunden liegt auch im Feststoff eine all-*trans*-Konfiguration der *tert*-Butylgruppen an den Phosphoratomen vor. Wichtigstes Merkmal von (*t*BuP)₄Sn(*t*Bu)₂ (**3b**) ist das nahezu planare P₄Sn-Ringsystem. Die Abweichungen (in pm) der fünf Atome aus dieser Ausgleichsebene betragen Sn (-2,1); P1 (-4,8); P2 (8,4); P3 (11,0); P4 (-12,6). Jede der beiden *tert*-Butylgruppen am Sn-Atom steht in *cis*-Position zu einer *tert*-Butylgruppe an dem P1- bzw. P2-Atom, so daß im Gegensatz zu **3a** eine *envelope*-Konformation wegen der Sperrigkeit dieser Gruppen erst gar nicht möglich ist. In **3b** sind es die großvolumigen *tert*-Butylgruppen, die die nahezu planare Konformation bedingen, während die beobachtete Abwinkelung in **2** bzw. **3a** auf Packungseffekte im Feststoff zurückzuführen ist. Die Atomabstände $d_{\text{Sn-P}}$ und $d_{\text{P-P}}$ sind in **3a** und **3b** nahezu identisch und stellen typische Werte für Einfachbindungen dar; die P—Sn—P-Öffnungswinkel sind ebenfalls nahezu identisch (102,2° **3a**, 102,3° **3b**).

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **3b**

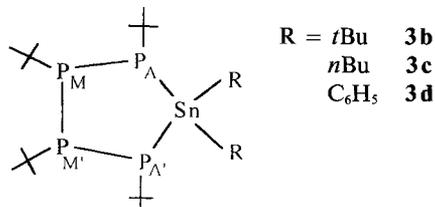
Sn—P(1)	254,5(3)	Sn—P(2)	253,6(3)
Sn—C(5)	225,2(14)	Sn—C(6)	224,8(11)
P(1)—P(3)	220,1(4)	P(1)—C(1)	190,6(13)
P(2)—P(4)	220,2(5)	P(2)—C(2)	193,3(14)
P(3)—P(4)	222,7(5)	P(3)—C(3)	187,8(15)
P(4)—C(4)	190,8(13)		
P(1)—Sn—P(2)	102,3(1)	P(1)—Sn—C(5)	123,8(4)
P(2)—Sn—C(5)	99,1(4)	P(1)—Sn—C(6)	98,2(3)
P(2)—Sn—C(6)	124,8(3)	C(5)—Sn—C(6)	110,6(5)
Sn—P(1)—P(3)	105,0(1)	Sn—P(1)—C(1)	113,3(4)
P(3)—P(1)—C(1)	104,1(4)	Sn—P(2)—P(4)	105,6(1)
Sn—P(2)—C(2)	110,4(4)	P(4)—P(2)—C(2)	103,7(4)
P(1)—P(3)—P(4)	113,2(2)	P(1)—P(3)—C(3)	101,1(5)
P(4)—P(3)—C(3)	99,8(5)	P(2)—P(4)—P(3)	112,0(2)
P(2)—P(4)—C(4)	102,1(4)	P(3)—P(4)—C(4)	100,0(4)
Sn—C(5)—C(51)	111,5(11)	Sn—C(5)—C(52)	111,4(10)
Sn—C(5)—C(53)	103,8(11)	Sn—C(6)—C(61)	109,6(8)
Sn—C(6)—C(62)	104,5(8)	Sn—C(6)—C(63)	114,3(9)
P(1)—C(1)—C(11)	114,9(10)	P(1)—C(1)—C(12)	106,5(9)
P(1)—C(1)—C(13)	108,2(11)	P(2)—C(2)—C(21)	105,1(9)
P(2)—C(2)—C(22)	104,7(10)	P(2)—C(2)—C(23)	114,7(10)
P(3)—C(3)—C(31)	115,2(10)	P(3)—C(3)—C(32)	107,5(9)
P(3)—C(3)—C(33)	108,2(10)	P(4)—C(4)—C(41)	106,8(9)
P(4)—C(4)—C(42)	113,3(9)	P(4)—C(4)—C(43)	107,1(10)

Mittelwerte Bindungslängen (pm)
C—C 151,6 (148,1(23)–155,1(19))

Mittelwerte Bindungswinkel (°)
C—C—C 109,6 (106,0(11)–113,3(12))

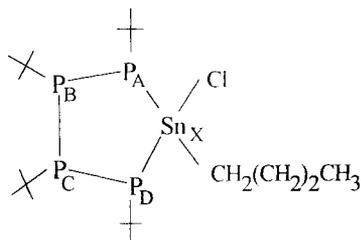
NMR-Spektren von **3b**–**3e**

Die ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-Daten der fünfgliedrigen Phosphor-Zinn-Heterocyclen **3b**–**3d** sind in Tabelle 4, jene von **3e** in Tabelle 5 zusammengestellt. Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der drei erstgenannten Verbindungen zeigen AA'MM'-Spinsysteme, deren aus 10 Linien bestehende Halbspektren mit Hilfe ihrer ¹¹⁷Sn- bzw. ¹¹⁹Sn-Satelliten eindeutig den Phosphoratomen P_A, P_{A'} und P_M, P_{M'} zugeordnet werden können (Kennzeichnung der Atome siehe Tabelle 4). Die chemischen Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}_A$ und $\delta^{31}\text{P}_M$ von **3c** und **3d** sowie vom analogen dimethylsubstituierten P₄Sn-Heterocyclus **3a** (-16,0; +40,9 ppm [3]) differieren nur geringfügig (<1,3 bzw. 5,6 ppm). Beim Ringsystem **3b** ist dagegen insbesondere das Phosphoratom P_A wegen der sperrigen *t*-Butylsubstituenten am Zinnatom um etwa 12 ppm entschirmt (vgl. [3]), während die Lage des Schwerpunktes der beiden Halbspektren mit der früher von Baudler et al. gefundenen übereinstimmt (+18,8 ppm; [6]). Die ¹J(PP)-Beträge von **3b**–**3d** sind für die *trans*-Stellung der *t*-Butylgruppen benachbarter Phosphoratome in P₄Sn-Ringen charakteristisch (all-*trans*-Konfiguration) [3]. In den ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektren von **3b**–**3d** findet man Triplets von Triplets, die als X-Teile von AA'MM'X-Spinsystemen nach 1. Ordnung ausgewertet werden können

Tabelle 4 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Phosphor-Zinn-Heterocyclen **3b–3d** in C_6D_6 bei 300 K (Konzentration ca. 4 Gew.-%)

		δ/ppm			$^n\text{J}/\text{Hz}; n = 1, 2$				
		3b	3c	3d	3b	3c	3d		
^{31}P	P _A	+3,05	-14,69	-15,00	n = 1	P _A P _M	-333,5	-327,2	-328,6
	P _M	+36,05	+43,37	+37,76		P _M P _{M'}	-343,4	-338,1	-336,1
						$^{119}\text{SnP}_A$	1169,2	950,5	967,0
^{119}Sn		+226,7	+212,6	+156,6	n = 2	P _A P _{M'}	-15,5	-14,4	-14,8
						P _A P _{A'}	-42,5	-35,3	-37,7
						$^{119}\text{SnP}_M$	91,6	61,7	70,6

(vgl. l. c. [7, 8]). Der $^1\text{J}(^{119}\text{SnP}_A)$ -Betrag von **3b** übersteigt die entsprechenden von **3a** und **3c–3e** um mehr als 200 Hz; dieser Befund wird auf die großvolumigen *t*-Butylsubstituenten zurückgeführt [9].

Tabelle 5 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten des Phosphor-Zinn-Heterocyclus **3e** in C_6D_6 bei 295 K (Konzentration ca. 4 Gew.-%)**3e**

		δ/ppm	$^n\text{J}/\text{Hz}; n = 1, 2$
^{31}P	P _A	-18,17	n = 1: P _A P _B -341,6 P _B P _C -340,7 P _C P _D -323,9 $^{119}\text{SnP}_A$ +1280,8 $^{117}\text{SnP}_A^\alpha$ +1224,2
	P _B	34,93	
	P _C	19,76	
	P _D	10,23	
^{119}Sn	Sn _X	+296,9	$^{119}\text{SnP}_D$ +1133,0 $^{117}\text{SnP}_D$ +1082,2
			n = 2: P _A P _C -11,5 P _A P _D -40,7 P _B P _D -11,0 P _B Sn ^β +60,5 P _C Sn +45,6

α : $^1\text{J}(^{117}\text{SnP})$ ist jeweils der Spektrensimulation entnommen
 β : $^{117,119}\text{Sn}$ -Satelliten nicht aufgelöst

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Fünfrings **3e** erkennt man ein ABCD-Spinsystem, dessen Linien von ^{117}Sn - bzw. ^{119}Sn -Satelliten flankiert sind, die ihrerseits zwei ABCD-Teile von ABCDX-Spektren bilden. Die zum Sn-Atom α - bzw. β -ständigen Phosphoratome können durch die unterschiedlichen $^{1,2}\text{J}(\text{PSn})$ -Beträge unterschieden werden. $\delta^{31}\text{P}_A$ und $\delta^{31}\text{P}_B$ liegen im Bereich der entsprechenden Werte von **3a** und **3b–3d**, während P_C und P_D deutlich tieffeldverschoben sind (um 15,2 bzw. 28,4 ppm; Bezeichnung der Atome siehe Tabelle 5). Bei **3e** wird – wie bei dem fünfgliedrigen Heterocyclus (*t*BuP)₄Si(Cl)SiCl₃ belegt [2] – von den beiden zum Zinnatom α -ständigen Phosphoratomen jenem die Lage bei tieferem Feld zugeordnet, dessen freies Elektronenpaar zum Chloratom *cis*-ständig ist (P_D). Abbildung 2 zeigt den Spektrenausschnitt des Phosphoratoms P_D mit den zugehörigen Satellitensignalen der [mono- ^{117}Sn]- und [mono- ^{119}Sn]-Isotopomeren von **3e**, deren $^{31}\text{P}_D$ -Teilspektren simuliert und anschließend addiert wurden. Aus der Spektrensimulation folgen die relativen Vorzeichen der ^1J - und ^2J -Kopplungskonstanten; die geminale P_BSn- und P_CSn-Kopplungskonstanten ergaben sich wie bei **3a** positiv [3]. Sn-Isotopeneffekte auf die chemische Verschiebung $\delta^{31}\text{P}$ konnten nicht nachgewiesen werden.

Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3e** besteht aus einem Triplet von Triplets, das im Gegensatz zu den $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3b–3d** nur scheinbar von 1. Ordnung ist (siehe Abbildung 2); die Linienbreiten von 25 Hz dürften überwiegend durch Quadrupolrelaxationseffekte bedingt sein [10]. Der insbesondere mit den beiden um 14,6 Hz voneinander verschiedenen Kopplungskonstanten $^2\text{J}(\text{P}_B\text{Sn})$ und $^2\text{J}(\text{P}_C\text{Sn})$, die über die Zinnsatelliten in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Teilspektren der Phosphoratome P_B und P_C von **3e** erhalten wurden, simulierte ^{119}Sn -X-Teil des ABCDX-Spinsystems besteht aus 16 we-

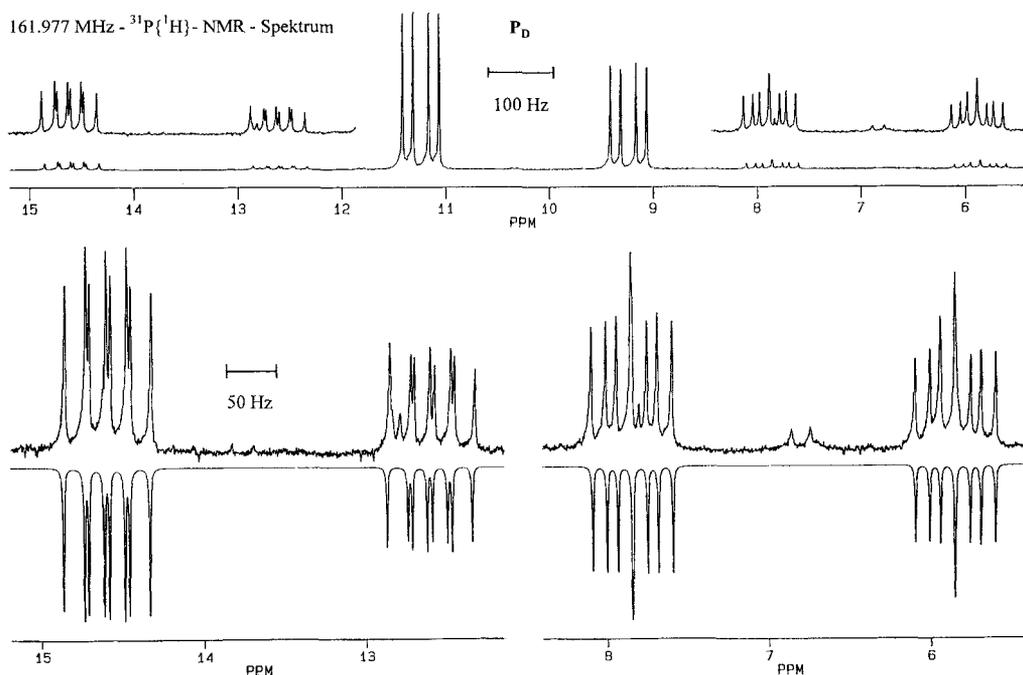


Abb. 2 161,977 MHz $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Teilspektrum des Phosphoratoms P_D von **3e** in C_6D_6 bei 295 K mit ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Satelliten (oben). Aufspaltungsmuster der Tieffeld- und Hochfeld-Zinnsatelliten von P_D und Ergebnis der Addition der beiden für das [mono- ^{117}Sn] und das [mono- ^{119}Sn] Isotopomere durchgeführten Simulationen (unten; digitale Auflösung: 0,15 Hz pro Punkt)

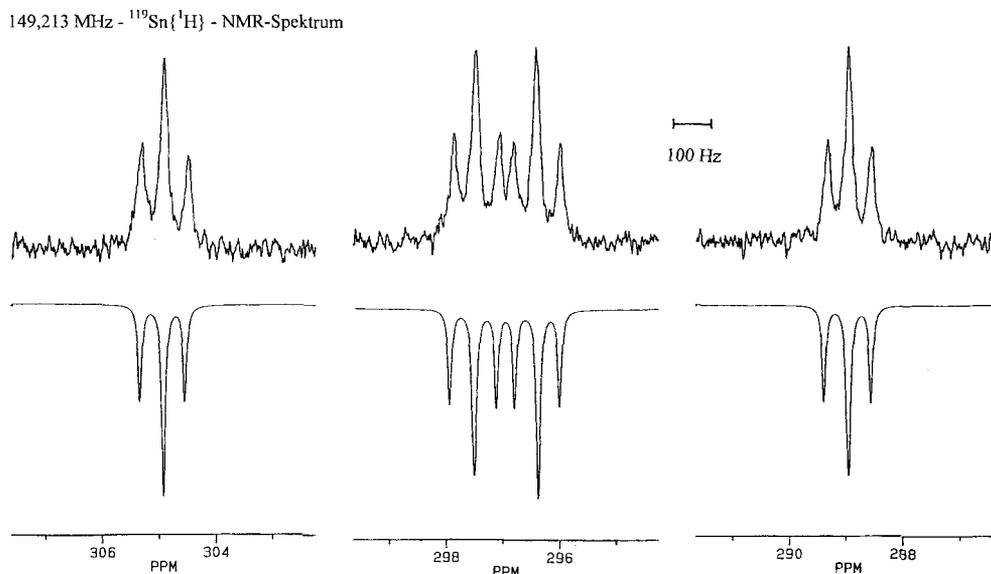


Abb. 3 149,213 MHz- $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3e** in C_6D_6 bei 295 K und simuliertes Spektrum (scheinbar Spektrum 1. Ordnung, siehe Text)

nigstens 1 Hz auseinanderliegenden annähernd gleich intensiven Signalen (sowie zwei intensitätsarmen Kombinationspeaks), die bei Linienverbreiterung (10 Hz) mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmen (siehe Abbildung 3 und Tabelle 5). Dem $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3e** dürfen also keinerlei Kopplungskonstanten direkt entnommen werden.

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern AC 250 und AM 400 (^1H : 250,133 MHz und 400,134 MHz) der Firma Bru-

ker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard, $\delta^{119}\text{Sn}$ auf Tetramethylzinn, jeweils unter Berücksichtigung der üblichen Vorzeichenkonvention. Die Spektrensimulationen wurden mit Hilfe des PANIC-Programmes (Bruker Software) auf einem Bruker-Aspekt 3000 Rechner durchgeführt. Für die Aufnahme der Massenspektren stand ein Massenspektrometer MAT 711 der Firma Varian zur Verfügung.

$(t\text{BuP})_n\text{Sn}(t\text{Bu})_2$ (**3b**). 0,35 g (0,7 mmol) $\text{K}_2[t\text{BuP}-(t\text{BuP})_2\text{-P}t\text{Bu}] \cdot \text{THF} \cdot 4$ werden bei RT in 20 ml *n*-Hexan suspendiert. Man kühlt auf -78°C und gibt unter kräftigem Rühren 0,21 g (0,69 mmol)

(*t*Bu)₂SnCl₂ zu. Dann läßt man die Reaktionslösung unter Rühren innerhalb von 15 h auf RT erwärmen. Anschließend wird über eine G4-Fritte vom Niederschlag (KCl) abfiltriert; man wäscht noch zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Zurück bleibt ein gelbes Öl, aus dem **3b** nach Auflösen in 2 ml *n*-Hexan bei -20 °C in Form blaßgelber Kristalle erhalten wird, Fp. 162 °C. Ausbeute: 0,19 g (46%).

C₂₄H₅₄P₄Sn (585,3); C 49,37 (ber. 49,25); H 8,92 (9,30)%.
MS: m/z(%) = 581 – 590(1) [M⁺].

(*t*BuP)₄Sn(*n*Bu)₂ (**3c**). Die Darstellung von **3c** aus **4** und (*n*Bu)₂SnCl₂ erfolgt analog **3b**. Ausbeute: 0,47 g (70%), blaßgelbe Kristalle.

C₂₄H₅₄P₄Sn (585,3); C 49,44 (ber. 49,25); H 9,08 (9,30)%.
MS: m/z(%) = 581 – 590(1) [M⁺].

(*t*BuP)₄Sn(C₆H₅)₂ (**3d**). Die Darstellung von **3d** aus **4** und (C₆H₅)₂SnCl₂ erfolgt analog **3b**. Ausbeute: 0,61 g (65%), farblose Kristalle.

C₂₈H₄₆P₄Sn (625,3); C 54,01 (ber. 53,79); H 7,18 (7,41)%.
MS: m/z(%) = 625 – 634(1) [M⁺].

(*t*BuP)₄Sn(Cl)*n*Bu (**3e**). 1,09 g (2,17 mmol) K₂[*t*BuP-(*t*BuP)₂-PtBu] · THF **4** werden bei RT in 40 ml *n*-Hexan suspendiert. Man kühlt auf -78 °C und tropft unter kräftigem Rühren 0,61 g (2,17 mmol) *n*BuSnCl₃ zu. Man läßt die Reaktionslösung unter Rühren innerhalb von 15 h auf RT erwärmen. Danach filtriert man über eine G4-Fritte vom Niederschlag (KCl) ab, wäscht noch zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Als Rückstand verbleibt ein gelbes Öl, welches noch erhebliche Anteile an (*t*BuP)_n (n = 3, 4) enthält. Durch Kristallisation aus *n*-Hexan lassen sich letztere nahezu vollständig entfernen; **3e** verbleibt als gelbes Öl. Ausbeute: 0,54 g (44%).

C₂₀H₄₃P₄SnCl (564,1)
MS: m/z(%) = 510,1 – 518,1(1) [M-CH₃Cl]⁺.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Literatur

- [1] B. Riegel, A. Pfitzner, G. Heckmann, H. Binder, E. Fluck, Z. anorg. allg. Chem. **620** (1994) 8
- [2] B. Riegel, A. Pfitzner, G. Heckmann, H. Binder, E. Fluck, Z. anorg. allg. Chem. **621** (1995) 1989
- [3] D. Bongert, G. Heckmann, W. Schwarz, H.-D. Hausen, H. Binder, Z. anorg. allg. Chem. **621** (1995) 1358
- [4] M. Baudler, E. Tolls, E. Clef, B. Kloth, D. Koch, Z. anorg. allg. Chem. **435** (1977) 21
- [5] K. Issleib, M. Hoffmann, Chem. Ber. **99** (1966) 1320
- [6] M. Baudler, H. Suchomel, Z. anorg. allg. Chem. **505** (1983) 39
- [7] E. Fluck, B. Neumüller, R. Braun, G. Heckmann, A. Simon, H. Borrmann, Z. anorg. allg. Chem. **567** (1988) 23
- [8] W. Plass, G. Heckmann, E. Fluck, C. Krüger, S. Werner, Z. Naturforsch. **45b** (1990) 1487
- [9] J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger, Yi-Hung Tsay, Z. Naturforsch. **37b** (1982) 797
- [10] B. Wrackmeyer, Ann. Reports NMR Spectrosc. **16** (1985) 137
- [11] Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59226, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. H. Binder, Dipl.-Chem. D. Bongert,
Dr. G. Heckmann, Dr. W. Schwarz, Dr. H.-D. Hausen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. +49/71 16854241