

sen mit Wasser, trocknet mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und engt ein. Umkristallisation des Rückstands aus Hexan ergibt blaßgelbe Kristalle von (5a). – (5b-d) werden analog aus [(3) + (4)] synthetisiert.

(6a): Das aus 5 g (50 mmol) (1a) erhaltene Gemisch [(3a) + (4a)] wird in 100 ml Methanol gelöst und unter Rühren tropfenweise bei 0 °C mit 27.7 ml (20.2 g = 200 mmol) Triethylamin versetzt. Man verdünnt mit 300 ml Wasser, neutralisiert mit verd. HCl, ethert aus, wäscht mit Wasser, trocknet mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und engt ein. Der Rückstand wird in  $\text{CHCl}_3$  über eine Schicht  $\text{SiO}_2$  filtriert und im Vakuum destilliert; (6a) ist ein orange-gelbes Öl.

(10a): 5 g (28.9 mmol) (5a) werden in 60 ml Toluol gelöst, mit 6.5 g (15.9 mmol) (9) vermischt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man den Ansatz in 500 ml Wasser, extrahiert mit Ether (3 × 150 ml), wäscht die Etherphasen zweimal mit Wasser, trocknet mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und engt ein. Der rote, kristalline Rückstand wird in  $\text{CHCl}_3$  gelöst und über eine Schicht  $\text{SiO}_2$  filtriert. (10a) bildet leuchtend karminrote Kristalle.

Normaldruckdestillation von [(3a) + (4a)] führt zu 50% [bez. auf (1a)] (7a). – [(3b) + (4b)] ergibt ein Gemisch aus (7b) (36% Ausbeute) und (8b) (15% Ausbeute).

Eingegangen am 14. Mai 1979,  
ergänzt am 25. Februar 1980 [Z 507]

- [1] J. Voß, H. Günther, *Synthesis* 1978, 849.
- [2] K. Oka, S. Hara, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2783.
- [3] W. G. Phillips, K. W. Ratts, *J. Org. Chem.* 37, 1526 (1972).
- [4] G. Seybold, *Angew. Chem.* 87, 710 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 703 (1975).
- [5] K. Thimm, J. Voß, *Tetrahedron Lett.* 1975, 537; P. Metzner, J. Vialle, A. Vebet, *Tetrahedron* 34, 2289 (1978).
- [6] E. Campagne, G. Skowronski, R. A. Frosch, J. C. Beckman, *Synth. Commun.* 6, 387 (1976), haben (5f) auf einem komplizierten anderen Weg erhalten.
- [7] B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87, 223 (1978).
- [8] P. A. Barrett, *J. Chem. Soc.* 1957, 2056.
- [9] J. S. Pizey, K. Symeonides, *Phosphorus Sulfur* 8, 1 (1980).

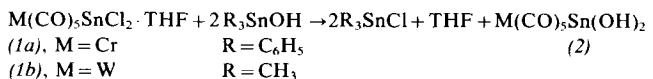
## Eine neue Variante der Amphoterie von Zinn(II)-hydroxid: $\text{Sn}(\text{OH})_2$ als Stannio-Komplexligand<sup>[\*\*]</sup>

Von Wolf-Walter du Mont und Brigitte Neudert<sup>[\*]</sup>

Zinn(II)-hydroxid ist eine farblose, hochassoziierte, nicht unzersetzt lösliche oder schmelzbare Verbindung immer noch unbekannter Struktur<sup>[1]</sup>. Versuche zur Fällung von Zinn(II)-hydroxid aus wässrigen Lösungen ergeben nicht  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , sondern basische  $\text{Sn}^{II}$ -Derivate, die der Zusam-

mensetzung  $\text{SnO}_2\text{H}_2$  nur nahekommen wie zum Beispiel „ $3\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ “. Strukturmerkmale solcher Verbindungen sind  $\text{Sn}—\text{O}(\text{H})—\text{Sn}$ - und  $\text{Sn}—\text{O}—\text{Sn}$ -Verbrückungen sowie pyramidale Anordnungen  $\text{SnO}_3$  und  $\text{SnO}_4$  am Zinn(II)<sup>[1,2]</sup>. Die Amphoterie von „ $\text{Sn}(\text{OH})_2$ “ (in wässrigem Medium: Acceptor und Donor von  $\text{OH}^-$ ) ist seit langem bekannt. Für Baseneigenschaften von Zinn(II)-hydroxid nicht durch seine OH-Gruppen, sondern durch das Metall selber als weiche Lewis-Base gab es bisher keine Hinweise. Gelingt es, das 5s-Elektronenpaar am Zinn zur Koordination mit Metallacceptoren heranzuziehen, ohne die Zinn-Sauerstoff-Verbrückung wesentlich zu stören, so erscheint  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  als nicht-toxischer polymerer Träger für Übergangsmetallkatalysatoren von Interesse.

Wir haben nun die ersten derartigen Komplexe hergestellt, in denen Übergangsmetallacceptoren  $\text{ML}_n$  tatsächlich durch koordinative  $\text{Sn}—\text{M}$ -Bindungen an Zinn(II)-hydroxid fixiert sind. Das in  $\text{SnO}$  und seinen Derivaten häufig stereochemisch aktive Elektronenpaar am Zinn<sup>[2a,3]</sup> kann also im Prinzip zur Zinn-Übergangsmetall-Koordination benutzt werden.



Unser Verfahren zur Herstellung der  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ -Metallkomplexe beruht wie die Zuckermansche Synthese von  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  auf dem Chlorid/Hydroxid-Austausch mit Triphenyl- oder Trimethylzinnhydroxid: Die  $\text{SnCl}_2$ -Metallkomplexe (1) reagieren mit  $\text{R}_3\text{SnOH}$  in Toluol bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage unter Bildung von Pentacarbonyl(dihydroxystannio)chrom(0) (2a) bzw. -wolfram(0) (2b), die sich in 50–75% Ausbeute als gelbes bzw. farbloses Pulver isolieren lassen.

Die physikalischen Eigenschaften der  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ -Metallkomplexe sind denen von Zinn(II)-hydroxid bemerkenswert ähnlich: Die neuen Verbindungen (2) sind nicht flüchtig und nicht ohne Zersetzung schmelzbar (Zers. oberhalb etwa 150 °C), sie sind schwerlöslich in Wasser, Alkoholen und inerten organischen Lösungsmitteln. Bestätigt wird die Zinn-Übergangsmetall-Koordination durch wohlauflöste Dublettsignale in den  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer-Spektren (Tabelle 1); die Werte für die Isomerieverschiebungen sind gegenüber  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  durch den Abzug von 5s-Elektronen in  $\text{Sn}—\text{Cr}$ - oder  $\text{Sn}—\text{W}$ -Bindungen in charakteristischer Weise erniedrigt<sup>[4]</sup>, die Quadrupolaufspaltungen vergrößert.

Im Gegensatz zu  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  sind die Komplexe (2) genügend löslich in Tetrahydrofuran (THF), um die Aufnahme von Kernresonanzspektren zu ermöglichen. Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ -Metallkomplexe (2) [a].

	$^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer [b]		$^{119}\text{Sn}$ -NMR [c]	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CO})$
	I.S. ( $\delta$ )	Q.S. ( $\Delta$ )			
(2a)	1.95	2.72	+ 9.5	3505(br)	2072 s, 2000 sh, 1950 vs
(2b)	1.98	2.76	- 198	3530(br)	2088 s, 2000 sh, 1940 vs (br)
$\text{Sn}(\text{OH})_2$ [1]	2.83	2.20	—	3390(br)	—

[a] Die Zusammensetzung der Verbindungen wurde durch Elementaranalyse bestätigt. [b]  $\delta$ - und  $\Delta$ -Werte in  $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $\text{BaSnO}_3$  als Standard [4]. Für die Aufnahme der Spektren danken wir Prof. J. Zuckerman, University of Oklahoma, Norman, OK. [c] Konz. Lösungen in  $\text{THF}/\text{C}_6\text{D}_6$ ; Bruker SXP, 33.55 MHz;  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  als Standard.

[d]

erstoff-Verbrückung assoziierten  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ -Metallkomplexe (Tabelle 1) weist das anorganische Polymer  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  als einen Liganden aus, dessen Donor/Acceptor-Eigenschaften denen konventioneller Phosphan- oder Phosphitliganden ähnlich sind.

#### Arbeitsvorschrift

1.7 g (2.9 mmol) (1b) und 1.2 g (6.7 mmol) Trimethylzinnhydroxid werden in 25 ml Toluol und 2 ml THF während 3d gerührt. Nach Abziehen der Lösungsmittel, Waschen des Rückstands mit Toluol sowie Dichlormethan und Trocknen bei 0.1 mbar erhält man 0.7 bis 1.1 g (50–75%) (2a) als farbloses Pulver, das bis 200 °C nicht schmilzt. Die Verbindung löst sich in THF mit gelber Farbe.

Ein eingegangen am 8. November 1979 [Z 501a]

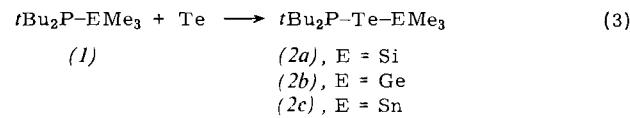
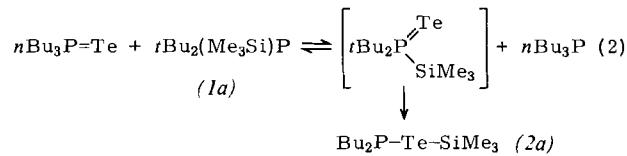
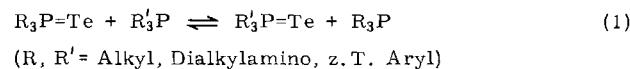
- [1] W. D. Honnick, J. J. Zuckerman, Inorg. Chem. 15, 3034 (1976); zit. Lit.  
 [2] a) P. G. Harrison, Coord. Chem. Rev. 20, 1 (1976); b) R. A. Howie, W. Moser, Nature (London) 219, 372 (1968).  
 [3] R. M. Braun, R. Hoppe, Angew. Chem. 90, 475 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 449 (1978).  
 [4] W.-W. du Mont, J. L. Lefferts, J. J. Zuckerman, J. Organomet. Chem. 166, 347 (1979).  
 [5] Diese Verschiebungsdifferenz findet man auch bei den Ylidkomplexen  $\text{M}(\text{CO})_5 - \text{SnCl}_2 - \text{B}$  ( $\text{M} = \text{Cr, W}$ ;  $\text{B} = \text{THF, PR}_3$ ): W.-W. du Mont, H.-J. Kroth, Z. Naturforsch., im Druck; W.-W. du Mont, Chemiedozententagung Darmstadt 1979, Referat B 57.

#### Bis(di-*tert*-butylphosphino)tellur(II): ein umgepoltes Phosphinigsäureanhydrid-Derivat<sup>[\*\*]</sup>

Von Wolf-Walter du Mont<sup>[\*]</sup>

Die Bildung von Phosphanchalkogeniden  $\text{R}_3\text{PX}$  ( $\text{X} = \text{O, S, Se, Te}$ ) aus Phosphanen wird allgemein als  $\text{P}^{\text{III}}/\text{P}^{\text{V}}$ -Redoxreaktion angesehen<sup>[1]</sup>. Wir haben gefunden, daß dabei Phos-

tares Tellur unter Insertion in die  $\text{P}-\text{Si}$ -,  $\text{P}-\text{Ge}$ - und  $\text{P}-\text{Sn}$ -Bindungen der Phosphane (1a)–(1c) [Gl. (3)].



Die als Zwischenstufen bei der praktisch quantitativen Bildung der neuen Tellurophosphinigsäuresilyl-, -germyl- und -stannylester (2a)–(2c) nach Gl. (2) und (3) zu erwartenden Silyl-, Germyle- und Stannylphosphantelluride  $\text{R}_2(\text{Me}_3\text{E})\text{P}=\text{Te}$  sind nicht langlebig genug, um in den  $^3\text{P}$ -NMR-Spektren der Reaktionsgemische nachweisbar zu sein<sup>[4]</sup>. Die Insertionsprodukte (2) mit dem neuen Strukturelement  $\text{R}_2\text{P}=\text{Te}-\text{ER}_3$  wurden hingegen durch  $^1\text{H}$ -,  $^3\text{P}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren eindeutig charakterisiert (Tabelle 1). Die Reindarstellung dieser Verbindungen gelingt nicht, da sich nach der raschen Bildung von (2) innerhalb einiger Stunden Redistributionsgewichte einstellen [Gl. (4)], so daß in den isolierten Reaktionsprodukten letztlich neben (2) immer auch die bekannten Bis(trimethylelement)telluride (3) und das neue „Tellurophosphinigsäureanhydrid“ (4) vorliegen.

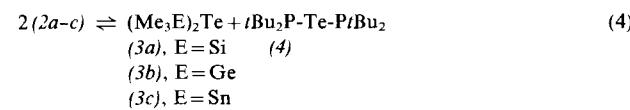
Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -,  $^3\text{P}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Daten der Verbindungen (2) und (4) [a].

	$\delta(\text{H}_3\text{CE})$	$\delta(\text{H}_3\text{CC})$	$^3\text{J}(\text{HP})$	$\delta(^3\text{P})$	$^1\text{J}(\text{PTe})$ [b]	$\delta(^{119}\text{Sn})$
(2a)	0.4	1.3 d	11.9	68.2	384	—
(2b)	0.7	1.4 d	11.8	68.0	382	—
(2c)	0.4	1.4 d	11.8	64.5	348	60.8 d $^2\text{J}(^3\text{P}^{119}\text{Sn}) = 131 \text{ Hz}$
(4)	—	1.4 [c]	N = 11.5	85.5	451	—

[a] Messungen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$ /Toluol,  $\text{Me}_4\text{Si}$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Me}_4\text{Sn}$  als Standard, Kopplungskonstanten in Hz;  $^3\text{P}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -Spektren ( $^1\text{H}$ )-rauschentkoppelt (Bruker SXP und WP 80). [b] Die Beträge dieser Kopplungskonstanten  $^1\text{J}(^3\text{P}^{125}\text{Te})$  unterscheiden (2a–c) und (4) charakteristisch von Phosphantelluriden  $\text{R}_3\text{P}=\text{Te}$  ( $J = 1600$ –2200 Hz). [c] Multiplett vom  $(\text{AX}_n)_2$ -Typ.

phantelluride insofern eine Sonderstellung einnehmen, als sie sich in Gegenwart von überschüssigem Phosphan wie kinetisch labile Tellurkomplexe verhalten<sup>[2]</sup>. Alle bekannten Systeme  $\text{R}_3\text{PTe}/\text{PR}_3$  zeigen bereits bei Raumtemperatur auf der  $^1\text{H}$ - und  $^3\text{P}$ -NMR-Zeitskala rasche Tellurtransfer-Reaktionen [Gl. (1)] („fluktuierende Redoxsysteme“)<sup>[2,3]</sup>. Wird jedoch in entsprechender Weise Tellur von Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphoran (1a) übertragen, so schließt sich an den Tellurtransfer auf das Silylphosphan eine Tellurinsertion in die Phosphor-Silicium-Bindung unmittelbar an [Gl. (2)]. Ähnlich reagiert elemen-

Die bemerkenswerte Bildungstendenz von (4), der ersten nur mit  $\text{R}_2\text{P}$ -Gruppen substituierten Tellurverbindung, im Gleichgewicht mit (2) und (3) sowie die thermische Beständigkeit (Bildung von  $\text{R}_4\text{P}_2$  erst bei UV-Bestrahlung) legten uns die Synthese nach Gl. (5) nahe: Das in Toluol mit 80% Ausbeute erhaltene Produkt kristallisiert aus Pentan in blaßgelben Nadeln,  $\text{Fp} = 77^\circ\text{C}$ <sup>[5]</sup>.  $^1\text{H}$ - und  $^3\text{P}$ -NMR-Spektren bestätigen die P-Te-P-Verknüpfung in der monomeren Verbindung (Tabelle 1).



Überraschend ist die Reaktionsweise von (2a) sowie (4) bei Einwirkung protonenaktiver Reagentien (Wasser, Alkohol):

[\*] Priv.-Doz. Dr. W.-W. du Mont

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
 Technischen Universität  
 Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.