

Dimere Phospha- und Thiaastannylene: Ylidartige Diphospha- und Dithiadistannetane

Wolf-Walther du Mont* und Mario Grenz

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg,
Carl-von-Ossietzky-Straße 9 – 11, D-2900 Oldenburg

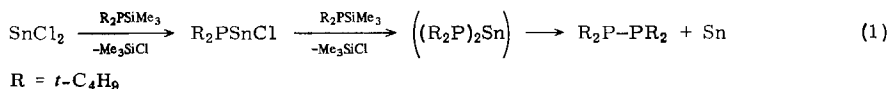
Eingegangen am 7. März 1984

Bis(di-*tert*-butylphosphino)zinn(II) (**1**) entsteht durch Reaktion von Kalium-di-*tert*-butylphosphid mit Zinndichlorid oder dem Zinndichlorid-Triethylphosphan-Komplex. Bis(*tert*-butylthio)zinn(II) (**2**) wird hergestellt durch Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$ mit 2-Methyl-2-propanthiol und entsteht auch bei der Reaktion von Zinndichlorid mit (*tert*-Butylthio)trimethylsilan. **1** und **2** liegen in Lösung als $\text{PR}_2\text{- bzw. SR-verbrückte Dimere}$ vor. Kernresonanzspektren zeigen, daß bei dem cyclischen $\text{P}^+-\text{Sn}^--\text{Ylid}$ **1** im Gegensatz zu **2** auch in Ethern keine raschen Platzwechselvorgänge (Brücke/terminal) ablaufen.

Dimeric Phospha- and Thiaastannylenes: Ylide-type Diphospha- and Dithiadistannetanes

Bis(di-*tert*-butylphosphino)tin(II) (**1**) is obtained from the reaction of potassium di-*tert*-butylphosphide with stannous chloride or with the stannous chloride-triethylphosphane complex. Bis(*tert*-butylthio)tin(II) (**2**) is prepared by reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$ with 2-methyl-2-propanethiol or from stannous chloride and (*tert*-butylthio)trimethylsilane. In solution, **1** and **2** are $\text{PR}_2\text{- and SR-bridged dimers}$, respectively. NMR spectra indicate that rapid scrambling of terminal and bridging substituents occurs in **2** but not in the cyclic $\text{P}^+-\text{Sn}^--\text{ylide}$ **1**.

Bei Versuchen zur Synthese beständiger Verbindungen von Hauptgruppenelementen mit niedrigen Koordinationszahlen, ungewöhnlichen Mehrfachbindungen und Sextett-Elektronenkonfigurationen war das erfolbringende Konzept in den letzten Jahren häufig die Einführung sperriger Substituenten. Beim Zinn(II)¹⁾ wurden auf diese Weise von Lappert, Zuckerman und anderen die ersten monomeren „carbenanalogen“ Stannylene mit $\text{Sn}-\text{C}$ -²⁾, $\text{Sn}-\text{N}$ -³⁾, $\text{Sn}-\text{O}$ - und $\text{Sn}-\text{S}$ -Bindungen⁴⁾ charakterisiert. Stannylene mit α -Substituenten aus der zweiten Achterperiode waren zu Beginn dieser Arbeit bis auf eine Reihe wenig sperriger Dithiolate⁵⁾ kaum bekannt; die ersten Stannylene mit $\text{Sn}-\text{P}$ -Bindungen wurden durch Umsetzung von Silylphosphanen mit Zinndihalogeniden erhalten, auf diesem Wege wird mit sperrigen Phosphanen aber nur eine Phosphinogruppe am Zinn(II) eingeführt⁶⁾, unter energischen Bedingungen kommt es nach (1) zur Eliminierung von Zinn.

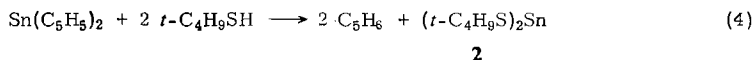
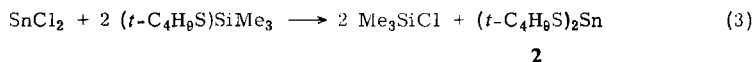
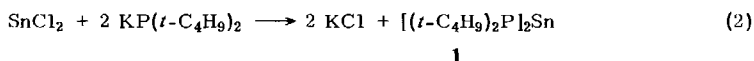


Einen besonderen Fall stellen die kürzlich hergestellten Thioastannylene mit *intramolekularer* Basenstabilisierung dar, z. B. $\text{Sn}(\text{SC}_2\text{H}_4)_2\text{PR}$, bei dem durch *intramolekulare* $\text{P} \rightarrow \text{Sn}$ -Koordinat ion Sn^{II} die Koordinationszahl 3 erreicht⁷⁾.

Im Folgenden wird über Synthese und spektroskopische Eigenschaften (di-*tert*-butylphosphino)- und (*tert*-butylthio)substituierter Stannylene (Stannandiyle) berichtet⁸⁾.

Synthesen

Die Halogensilan-Eliminierung im System Zinndihalogenid/Silylphosphan führt mit Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan je nach Mengenverhältnis der Edukte zu Produkten der Zusammensetzung $(C_6H_5)_2PSnX$ oder $[(C_6H_5)_2P]_2Sn$, mit dem sperrigen Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphan wird hingegen nur ein Äquivalent Halogentrimethylsilan unter vergleichbar milden Bedingungen abgespalten⁹⁾. Daher verwendeten wir zur Einführung zweier Di-*tert*-butylphosphino-Gruppen am Zinn(II) Kalium-di-*tert*-butylphosphid, das durch Spaltung von Tetra-*tert*-butyldiphosphan mit Kalium in Toluol bereitete wurde. Unerwünschte Nebenreaktionen (vor allem die Bildung von Tetra-*tert*-butyldiphosphan) werden zurückgedrängt, wenn man Kalium-di-*tert*-butylphosphid in Toluol suspendiert bei $-78^\circ C$ vorlegt und festes Zinndichlorid in kleinen Portionen oder den Zinndichlorid-Triethylphosphan-Komplex in Toluol hinzufügt. Nach Aufarbeitung wird **1** aus Pentan/Toluol in orangeroten Kristallen mit etwa 45% Ausbeute erhalten (**2**).



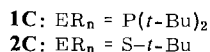
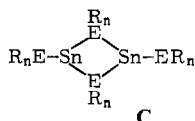
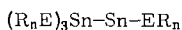
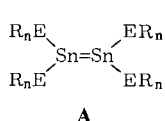
Die Abspaltung von Chlortrimethylsilan bei der Umsetzung von Zinndichlorid mit (*tert*-Butylthio)trimethylsilan nach (3) liefert Bis(*tert*-butylthio)zinn(II) (**2**) in mäßiger Ausbeute als gelbes Pulver (aus Pentan).

Bessere Ausbeuten ergibt die Reaktion von Stannocen mit 2-Methyl-2-propanthiol nach (4). Schon nach kurzer Zeit ist Cyclopentadien quantitativ abgespalten, durch Kristallisation aus Toluol wird **2** in Form gelber Nadeln erhalten. Stannocen wird durch Di-*tert*-butylphosphan nicht angegriffen.

2 zersetzt sich ab $134^\circ C$, wird aber auch dunkel bzw. scheidet aus Lösungen dunkle metallspiegelartige Niederschläge ab, wenn es nicht lichtgeschützt aufbewahrt wird. Mit Feuchtigkeit werden **1** und **2** rasch zu Zinn(II)-oxid-hydrat und *t*-Bu₂PH bzw. *t*-BuSH gespalten. Kryoskopische Molmassebestimmungen in Benzol ergaben für **1** und **2** Werte, die jeweils den dimeren Formeln entsprechen.

Spektroskopische Untersuchungen

Für Dimere von Carbenanalogen vom Typ $[Sn(ER_n)_2]_2$ kommen vor allem die Strukturen **A** – **C** in Frage.



Strukturtyp **A** ist in festem $Sn[CH(SiMe_3)_2]_2$ realisiert²⁾, kovalente $Sn^{IV} - Sn^{II}$ -Bindungen wurden in einem Fall auch schon belegt⁹⁾, Heteroatomverbrückungen wie in **C** wurden neben Leiterstrukturen und offenkettigen Varianten wie $Me_2N-Sn-NMe_2-Sn(NMe_2)_2$ für die meisten funktionell substituierten Carbenanalogen vorgeschlagen^{10, 11)}.

Tab. 1. NMR-Spektroskopische Daten von **1** und **2** im Vergleich mit einem Bis(phosphino)-stannan(IV)^{a, b)}

	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR	¹¹⁹ Sn-NMR
$\{Sn[P(t-C_4H_9)_2]_2\}_2$ 1	1.1 – 1.2 (m)	32 – 35 (m)	67.5 (t) (P') 19.0 (t) (P)	328 (t, d)
$(CH_3)_2Sn[P(t-C_4H_9)_2]_2$ ¹³⁾	1.5 (d) ^{c)} 0.8 (t)	34 (CC ₃) (m) 36 (CC ₃) (m)	31.3 (s)	– 49.5 (t)
$\{Sn[S-t-C_4H_9]_2\}_2$ 2	1.3 (s)	33.5 (s) (CC ₃) 44.8 (s) (CC ₃)		77.7 (s) ^{d)}

^{a)} Lösungen in Benzol/[D₆]Benzol, Standard TMS ext. in $CHCl_3$ (¹H, ¹³C, 85proz. H₃PO₄ (³¹P) und $Sn(CH_3)_4$ (¹¹⁹Sn)): NMR-Spektrometer Bruker WP 80 und Varian EM 360. – ^{b)} Kopplungen: **1**: $^2J(PP') = \pm 6$ Hz; $J(^{117,119}Sn^{31}P) = \pm 1707/1782$ Hz; $J(^{117,119}Sn^{31}P') = \pm 1035/1071$ Hz. $(CH_3)_2Sn[P(t-C_4H_9)_2]_2$: $^1J(^{117}Sn^{31}P) = \pm 927$ Hz; $^1J(^{119}Sn^{31}P) = \pm 970$ Hz. – ^{c)} Pseudo-Triplett-Signal, (AX_n)₂-Spektrontyp. – ^{d)} Halbwertsbreite etwa 1000 Hz; nach Zugabe von THF (Überschuß) erscheint das Singulett bei 63.2 ppm.

In unserem Fall wird durch NMR-spektroskopische Daten der Strukturtyp **C** für **1** bewiesen, für **2** wahrscheinlich gemacht. Die Diphosphadistannetan-Struktur von **1** geht aus den ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren hervor (Tab. 1). **1** gibt ein ¹¹⁹Sn-NMR-Signal bei +328 ppm mit Dublett von Triplett-Aufspaltung. Das Triplett mit der Kopplung $J(^{119}Sn^{31}P) = \pm 1800$ Hz kommt durch Kopplung eines ¹¹⁹Sn-Kerns mit den zwei verbrückenden Phosphorkernen (im Diphosphadistannetan-Ring) zustande, die Dublettaufspaltung mit der kleineren Kopplungskonstante rührt von der Kopplung eines ¹¹⁹Sn-Kerns mit einem terminalen ³¹P-Kern her. Diese Interpretation wird bestätigt durch das ³¹P-NMR-Spektrum von **1**. Man beobachtet zwei Resonanzen (+19 und +68 ppm), die wegen der Kopplung $^2J(PP')$ in Triplets aufgespalten sind. Die Zuordnung der ³¹P-Signale zu terminalen und verbrückenden Phosphinogruppen geschieht durch Vergleich der „Zinn-Satelliten“ der ³¹P-Signale ($\delta_{31P} 19$: $J(^{117,119}Sn^{31}P) = 1707$ und 1782 Hz; $\delta_{31P} 68$: $J(^{117,119}Sn^{31}P) = 1035$ und 1071 Hz). Diese Zinn-Phosphor-Kopplungen treten auch auf, wenn Lösungen von **1** (z. B. das Reaktionsgemisch vor der Aufarbeitung) koordinierende Lösungsmittel wie Dimethoxyethan oder Triethylphosphan enthalten. Der Ylid-Vierring von **1C** ist also in den NMR-Zeitskalen bei Raumtemperatur (substitutions-)inert. **1** stellt überhaupt das erste inerte Phosphor-Zinn-Ylid dar^{7, 8, 12)}. In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **1** treten entsprechend den zu erwartenden Kopplungsverhältnissen im Dimeren **1C** einander überlagernde Signale höherer

Ordnung der verbrückenden und terminalen $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}$ -Gruppen auf. Das ^1H -NMR-Spektrum erscheint wie ein täuschend einfaches Dublett der terminalen Phosphanfunktionen (10 Hz Aufspaltung) über einem weiteren Pseudo-Dublett vom $(\text{AX})_2$ -Typ der Phosphoniumfunktionen. Die Kernresonanzspektren von **2** sind demgegenüber äußerst einfach. Singulett in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen raschen Austausch verbrückender und terminaler *tert*-Butylthio-Gruppen in Lösung an; symmetrisch zum ^1H -NMR-Signal treten Satelliten auf, die wir der Kopplung $^4J(^{117,119}\text{Sn}^1\text{H}) = \pm 4.4$ Hz zuordnen. Das Integral des Satelliten-Dubletts (etwa 30% der des Hauptsignals) läßt auf Struktur **2C** mit *intramolekularem* Platzwechsel der $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{S}$ -Gruppen schließen. Bei -60°C (verdünnte Lösung in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) wird im ^1H -NMR nur eine Linienverbreiterung beobachtet, getrennte Signale für terminale und verbrückende *tert*-Butylthio-Gruppen sind nicht aufzulösen. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum erscheint in Kohlenwasserstofflösung ein Singulett bei $+77.7$ ppm, das bei Zugabe von Tetrahydrofuran um 14 ppm zu höherem Feld verschoben wird; in jedem Fall sind die Signale stark verbreitert. Es ist nicht auszuschließen, daß dimeres **2** (kryoskopische Molmassenbestimmung) auch in unpolaren Lösungsmitteln mit geringen Mengen anderer Assoziante (z. B. Monomeres, offenkettiges Dimeres, Trimeres⁴⁾) in Gleichgewichten steht.

Diskussion

^{31}P -NMR-Spektren von **1** vor der Aufarbeitung zeigen, daß neben dem dimeren Hauptprodukt **1C** noch weitere Spezies mit Kopplungen $^2J(\text{PP}')$ in der Größenordnung von 6 Hz (Dublett- und Triplet-Signale) und ferner Tetra-*tert*-butyldiphosphan ($\delta_{^{31}\text{P}} = 39.5$) vorliegen, **1C** ist offenbar das am besten kristallisierende der Reaktionsprodukte. Die intermolekulare $\text{Sn}(\mu\text{-PR}_2)_2\text{Sn}$ -Verbrückung – möglich wegen der guten Ligandeneigenschaften und trotz der Sperrigkeit der Di-*tert*-butylphosphino-Gruppen – bedingt offenbar auch die Beständigkeit von Zinn(II) in **1**. Bis(diphenylphosphino)zinn(II) assoziiert hingegen über Sn–Sn-Bindungen zu oligomeren (Diphenylphosphino)stannanen, die offenbar Zinn im vierbindigen Valenzzustand enthalten⁸⁾. Die Assoziation von **2** ist gut vergleichbar mit der Assoziation der entsprechenden (Alkylthio)germandiyle¹⁴⁾ und der *O*-analogen Verbindung $[\text{Sn}(\text{O}-t\text{-Bu})_2]_2$ ¹⁵⁾. Auch Stannio-Komplexe mit **2** als Ligand sind durch Sn–S(*t*-Bu)–Sn-Verbrückungen assoziiert¹⁶⁾. Ein Phosphastannylen mit zweibindigem Zinn ist bis jetzt noch nicht gesichert; die meisten bisher bekannten monomeren Stannandiyle („echte Carbenanaloge“) enthalten Bindungen von Zinn an Atome der ersten Achterperiode¹⁾.

Wir danken den Herren Dr. H.-J. Kroth, Dr. M. Magerstädt und Prof. Dr. H. Schumann (TU Berlin) sowie Frau M. Rundshagen und Herrn Dr. B. Meyer (Univ. Oldenburg) für die Aufnahme von ^{119}Sn -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung.

Experimenteller Teil

Alle Versuche und Messungen wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Bis(di-tert-butylphosphino)zinn(II) (**1**): 1.88 g (10.0 mmol) Kalium-di-*tert*-butylphosphid¹⁷⁾ werden in etwa 50 ml Toluol suspendiert und bei -78°C mit 4.5 ml einer 1 M Lösung von Dichlorstannandiyl-Triethylphosphan in Toluol (oder der entsprechenden Menge an festem Zinn-dichlorid) versetzt und 4 h bei -40°C gerührt. Nachdem sich das Gemisch bis Raumtemp. er-

wärmt hat, wird die rote Lösung vom Niederschlag abgetrennt und unter vermindertem Druck zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus Pentan/Toluol umkristallisiert, man erhält etwa 1 g (45%) **1** als orangefarbene Kristalle vom Schmp. 148 – 150 °C (Zers.). **1** löst sich in Ethern und Kohlenwasserstoffen mit roter Farbe. – IR (CsI/Nujol): 410 s, 468 m, 561 m, 810 m, 818 m, 929 s, 936 s, 1015 m, 1170 cm⁻¹ st. – Raman (647.1 nm, – 135 °C): **1** zersetzt sich im Laserstrahl trotz Kühlung; Banden bei 192 (δ), 560, 575, 582 (μ PC₂), 812 cm⁻¹ (μ_s CC₃).

C₁₆H₃₆P₂Sn (409.1) Ber. C 46.98 H 8.87 P 15.14 Sn 29.01

Gef. C 46.77 H 8.64 P 15.35 Sn 29.17

Molmasse 765 (kryoskop. in C₆H₆),

410 (MS, 70 °C, 70 eV), ber. 410 mit ¹²⁰Sn)

Bis(tert-butylthio)zinn(II) (**2**): 4.2 g (16.9 mmol) Bis(cyclopentadienyl)zinn(II)¹⁸ in etwa 40 ml Toluol werden bei 0 °C unter weitgehendem Lichtausschluß mit 4 ml (etwa 35.5 mmol, geringer Überschuß) 2-Methyl-2-propanthiol versetzt und 30 min bei etwas vermindertem Druck (zum Entfernen von C₅H₆) und weitere 2 h bei Normaldruck gerührt. Ist die Lösung nicht ganz klar, so wird vom Ungelösten abfiltriert, dann die Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne eingengt und das zurückbleibende gelbe Pulver (am oberen Kolbenrand orange) aus Toluol umkristallisiert. Bei – 30 °C erhält man reines **2** in gelben Nadeln vom Schmp. 134 °C (Zers.). Ausb. etwa 3.3 g (65%); weiteres **2** kann aus der Mutterlauge gewonnen werden.

C₈H₁₈S₂Sn (297.1) Ber. C 32.35 H 6.11 Gef. C 33.35 H 5.79

Molmasse 550 (± 10%) (kryoskop. in C₆H₆)

- 1) Übersicht: V. I. Shiryayev und Y. F. Mironov, Usp. Khim. **52**, 321 (1983); Russ. Chem. Rev. **52**, 184 (1983).
- 2) P. J. Davidson, D. H. Harris und M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 2269.
- 3) C. D. Schaeffer und J. J. Zuckerman, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7160 (1974); D. H. Harris und M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 895.
- 4) B. Cetinkaya, I. Gümrükcü, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. D. Rogers und M. J. Zaworotko, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2088 (1980); B. Hitchcock, M. F. Lappert, B. J. Samways und E. L. Weinberg, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 1492.
- 5) P. G. Harrison und S. R. Stobart, Inorg. Chim. Acta **7**, 306 (1973).
- 6) W.-W. du Mont und B. Neudert, Z. Anorg. Allg. Chem. **436**, 270 (1977).
- 7) A. Tzschach und W. Uhlig, Z. Anorg. Allg. Chem. **475**, 251 (1981).
- 8) W.-W. du Mont und H.-J. Kroth, Angew. Chem. **89**, 832 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 792 (1977); W.-W. du Mont, Habilitationsschrift, Techn. Univ. Berlin 1978.
- 9) M. Nardelli, C. Pelizzi und G. Pelizzi, J. Organomet. Chem. **85**, C 43 (1975).
- 10) R. Gsell und M. Zeldin, J. Inorg. Nucl. Chem. **37**, 1133 (1977); Struktur: M. M. Olmstead und P. P. Power, Inorg. Chem. **23**, 413 (1984).
- 11) M. Veith, J. Organomet. Chem. Libr. **12**, 319 (1981).
- 12) W.-W. du Mont, B. Neudert, G. Rudolph und H. Schumann, Angew. Chem. **88**, 303 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 308 (1976).
- 13) H. Schumann, W.-W. du Mont und H.-J. Kroth, Chem. Ber. **109**, 237 (1976).
- 14) P. Jutzi und W. Steiner, Chem. Ber. **109**, 1575 (1976); G. Dousse und J. Satgé, Helv. Chim. Acta **60**, 1381 (1977).
- 15) M. Veith, persönliche Mitteilung 1983; M. Veith und F. Töllner, J. Organomet. Chem. **246**, 219 (1983).
- 16) W.-W. du Mont, Abstr. of the IXth Int. Conf. on Organomet. Chem., Dijon 1979, A 41.
- 17) Kalium-di-tert-butylphosphid wurde hergestellt durch Spaltung von Tetra-tert-butylphosphan mit Kalium in siedendem Toluol. W.-W. du Mont, unveröffentlicht; W.-W. du Mont, Habilitationsschrift, Techn. Univ. Berlin 1978.
- 18) Stannocen wurde hergestellt durch Reaktion von Natrium-cyclopentadienid in Tetrahydrofuran mit Zinnchlorid. Eingesetzt wurde die frisch sublimierte Verbindung. E. O. Fischer und H. Grubert, Z. Naturforsch., Teil B **11**, 423 (1956).

[82/84]