

## Dimere Phospha- und Thiastannylene: 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

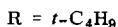
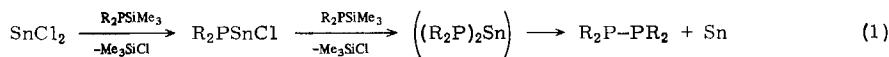
Eingegangen am 7. März 1984

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 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>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 PR<sub>2</sub><sup>+</sup> bzw. SR-verbündete Dimere vor. Kernresonanzspektren zeigen, daß bei dem cyclischen P–Sn-Ylid **1** im Gegensatz zu **2** auch in Ethern keine raschen Platzwechselvorgänge (Brücke/terminal) ablaufen.

### Dimeric Phospha- and Thiastannylene: 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 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>Sn with 2-methyl-2-propanethiol or from stannous chloride and (*tert*-butylthio)trimethylsilane. In solution, **1** and **2** are PR<sub>2</sub><sup>+</sup> and SR-bridged dimers, respectively. NMR spectra indicate that rapid scrambling of terminal and bridging substituents occurs in **2** but not in the cyclic P–Sn ylide **1**.

Bei Versuchen zur Synthese beständiger Verbindungen von Hauptgruppenelementen mit niedrigen Koordinationszahlen, ungewöhnlichen Mehrfachbindungen und Sextett-Elektronenkonfigurationen war das erfolgbringende Konzept in den letzten Jahren häufig die Einführung sperriger Substituenten. Beim Zinn(II)<sup>1)</sup> wurden auf diese Weise von Lappert, Zuckerman und anderen die ersten monomeren „carbenanalogen“ Stannylene mit Sn–C<sup>2)</sup>, Sn–N<sup>3)</sup>, Sn–O- und Sn–S-Bindungen<sup>4)</sup> charakterisiert. Stannylene mit  $\alpha$ -Substituenten aus der zweiten Achterperiode waren zu Beginn dieser Arbeit bis auf eine Reihe wenig sperriger Dithiolate<sup>5)</sup> kaum bekannt; die ersten Stannylene mit Sn–P-Bindungen wurden durch Umsetzung von Silylphosphanen mit Zinndihalogenden erhalten, auf diesem Wege wird mit sperrigen Phosphanen aber nur eine Phosphino-gruppe am Zinn(II) eingeführt<sup>6)</sup>, unter energischen Bedingungen kommt es nach (1) zur Eliminierung von Zinn.

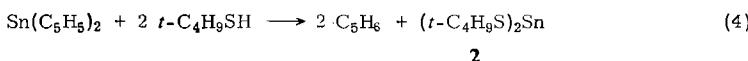
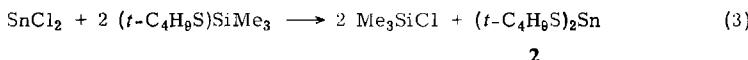
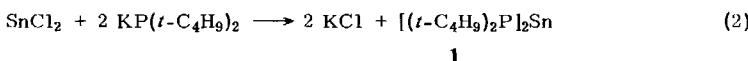


Einen besonderen Fall stellen die kürzlich hergestellten Thiostannylene mit *intramolekularer* Basenstabilisierung dar, z. B. Sn(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PR, bei dem durch *intramolekulare* P–Sn-Koordination Sn<sup>II</sup> die Koordinationszahl 3 erreicht<sup>7)</sup>.

Im Folgenden wird über Synthese und spektroskopische Eigenschaften (di-*tert*-butylphosphino)- und (*tert*-butylthio)substituierter Stannylene (Stannandiyle) berichtet<sup>8).</sup>

## 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 abgespalten<sup>6).</sup> 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 bereitet 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 orangefarbenen Kristallen mit etwa 45% Ausbeute erhalten (2).



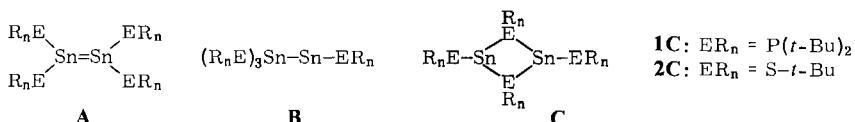
Die Abspaltung von Chlortrimethylsilan bei der Umsetzung von Zinndichlorid mit (*tert*-Butylthio)trimethylsilan nach (3) liefert Bis(*tert*-butylthio)zinn(II) (**2**) in mäßiger Ausbeute als gelbes Pulver (aus Pentan).

Bessere Ausbeuten ergibt die Reaktion von Stannocene 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. Stannocene 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  $t-Bu_2PH$  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  $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  realisiert<sup>2)</sup>, kovalente  $\text{Sn}^{\text{IV}}-\text{Sn}^{\text{II}}$ -Bindungen wurden in einem Fall auch schon belegt<sup>9)</sup>. Heteroatomverbrückungen wie in **C** wurden neben Leiterstrukturen und offenkettigen Varianten wie  $\text{Me}_2\text{N}-\text{Sn}-\text{NMe}_2-\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$  für die meisten funktionell substituierten Carbenanalogen vorgeschlagen<sup>10,11)</sup>.

Tab. 1. NMR-Spektroskopische Daten von **1** und **2** im Vergleich mit einem Bis(phosphino)-stannan(IV)<sup>a,b)</sup>

	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>31</sup> P-NMR	<sup>119</sup> Sn-NMR
$[\text{Sn}[\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2]_2]_2 \mathbf{1}$	1.1 – 1.2 (m)	32 – 35 (m)	67.5 (t) ( $\text{P}'$ ) 19.0 (t) (P)	328 (t, d)
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2]_2$ <sup>13)</sup>	1.5 (d) <sup>c)</sup> 0.8 (t)	34 ( $CC_3$ ) (m) 36 ( $CC_3$ ) (m)	31.3 (s)	– 49.5 (t)
$[\text{Sn}(\text{S}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2]_2 \mathbf{2}$	1.3 (s)	33.5 (s) ( $CC_3$ ) 44.8 (s) ( $CC_3$ )		77.7 (s) <sup>d)</sup>

a) Lösungen in Benzol/[D<sub>6</sub>]Benzol, Standard TMS ext. in  $\text{CHCl}_3$  (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (<sup>31</sup>P) und  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  (<sup>119</sup>Sn); NMR-Spektrometer Bruker WP 80 und Varian EM 360. – b) Kopplungen: **1**:  $^2J(\text{PP}') = \pm 6$  Hz;  $J(^{117,119}\text{Sn}^{31}\text{P}) = \pm 1707/1782$  Hz;  $J(^{117,119}\text{Sn}^{31}\text{P}) = \pm 1035/1071$  Hz.  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2]_2$ :  $^1J(^{117}\text{Sn}^{31}\text{P}) = \pm 927$  Hz;  $^1J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P}) = \pm 970$  Hz. – c) Pseudo-Triplett-Signal,  $(\text{AX}_n)_2$ -Spektrentyp. – d) Halbwertsbreite etwa 1000 Hz; nach Zugabe von THF (Überschub) 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 <sup>31</sup>P- und <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren hervor (Tab. 1). **1** gibt ein <sup>119</sup>Sn-NMR-Signal bei +328 ppm mit Dublett von Triplett-Aufspaltung. Das Triplett mit der Kopplung  $J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P}) = \pm 1800$  Hz kommt durch Kopplung eines <sup>119</sup>Sn-Kerns mit den zwei verbrückenden Phosphorkernen (im Diphosphadistannetan-Ring) zustande, die Dublettaufspaltung mit der kleineren Kopplungskonstante führt von der Kopplung eines <sup>119</sup>Sn-Kerns mit einem terminalen <sup>31</sup>P-Kern her. Diese Interpretation wird bestätigt durch das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **1**. Man beobachtet zwei Resonanzen (+19 und +68 ppm), die wegen der Kopplung  $^2J(\text{PP}')$  in Triplets aufgespalten sind. Die Zuordnung der <sup>31</sup>P-Signale zu terminalen und verbrückenden Phosphinogruppen geschieht durch Vergleich der „Zinn-Satelliten“ der <sup>31</sup>P-Signale ( $\delta_{31\text{P}19}: J(^{117,119}\text{Sn}^{31}\text{P}) = 1707$  und 1782 Hz;  $\delta_{31\text{P}68}: J(^{117,119}\text{Sn}^{31}\text{P}) = 1035$  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<sup>7,8,12)</sup>. In den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **1** treten entsprechend den zu erwartenden Kopplungsverhältnissen im Dimeren **1C** einander überlagernde Signale höherer

Ordnung der verbrückenden und terminalen (*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>P-Gruppen auf. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheint wie ein täuschend einfaches Dublett der terminalen Phosphanfunktionen (10 Hz Aufspaltung) über einem weiteren Pseudo-Dublett vom (AX<sub>n</sub>)<sub>2</sub>-Typ der Phosphoniumfunktionen. Die Kernresonanzspektren von **2** sind demgegenüber äußerst einfach. Singulets in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen raschen Austausch verbrückender und terminaler *tert*-Butylthio-Gruppen in Lösung an; symmetrisch zum <sup>1</sup>H-NMR-Signal treten Satelliten auf, die wir der Kopplung <sup>4</sup>J(<sup>117,119</sup>Sn/<sup>1</sup>H) = ± 4.4 Hz zuordnen. Das Integral des Satelliten-Dubletts (etwa 30% der des Hauptsignals) läßt auf Struktur **2C** mit *intramolekularem* Platzwechsel der *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S-Gruppen schließen. Bei -60°C (verdünnte Lösung in [D<sub>6</sub>]Toluol) wird im <sup>1</sup>H-NMR nur eine Linienverbreiterung beobachtet, getrennte Signale für terminale und verbrückende *tert*-Butylthio-Gruppen sind nicht aufzulösen. Im <sup>119</sup>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 Assoziate (z. B. Monomeres, offenkettiges Dimeres, Trimeres<sup>4)</sup> in Gleichgewichten steht.

## Diskussion

<sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **1** vor der Aufarbeitung zeigen, daß neben dem dimeren Hauptprodukt **1C** noch weitere Spezies mit Kopplungen <sup>2</sup>J(PP') in der Größenordnung von 6 Hz (Dublett- und Triplet-Signale) und ferner Tetra-*tert*-butylphosphoran ( $\delta_{^{31}\text{P}} = 39.5$ ) vorliegen, **1C** ist offenbar das am besten kristallisierende der Reaktionsprodukte. Die intermolekulare Sn( $\mu$ -PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>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 enthalten<sup>8)</sup>. Die Assoziation von **2** ist gut vergleichbar mit der Assoziation der entsprechenden (Alkylthio)-germandiyle<sup>14)</sup> und der *O*-analogen Verbindung [Sn(O-*t*-Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>15)</sup>. Auch Stannio-Komplexe mit **2** als Ligand sind durch Sn – S(*t*-Bu) – Sn-Verbrückungen assoziiert<sup>16)</sup>. 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 Achterperiode<sup>1)</sup>.

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 <sup>119</sup>Sn-, <sup>31</sup>P- und <sup>13</sup>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*-butylphosphid<sup>17)</sup> 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 verminderter 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 (CSl/Nujol): 410 s, 468 m, 561 m, 810 m, 818 m, 929 s, 936 s, 1015 m, 1170 cm<sup>-1</sup> st. – Raman (647.1 nm, – 135°C): 1 zersetzt sich im Laserstrahl trotz Kühlung; Banden bei 192 (δ), 560, 575, 582 (μ PC<sub>2</sub>), 812 cm<sup>-1</sup> (μ<sub>s</sub> CC<sub>3</sub>).

C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>Sn (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 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>),  
 410 (MS, 70°C, 70 eV), ber. 410 mit <sup>120</sup>Sn)

**Bis(tert-butylthio)zinn(II) (2):** 4.2 g (16.9 mmol) Bis(cyclopentadienyl)zinn(II)<sup>18</sup> 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 verminderter Druck (zum Entfernen von C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>) und weitere 2 h bei Normaldruck geführt. Ist die Lösung nicht ganz klar, so wird vom Ungleichen abfiltriert, dann die Lösung unter verminderter 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.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>Sn (297.1) Ber. C 32.35 H 6.11 Gef. C 33.35 H 5.79  
 Molmasse 550 (± 10%) (kryoskop. in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

- 1) Übersicht: V. I. Shiryaev 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. Gümrükü, 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-butylphosphoran 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 Zinndichlorid. Eingesetzt wurde die frisch sublimierte Verbindung. E. O. Fischer und H. Grubert, Z. Naturforsch., Teil B **11**, 423 (1956).

[82/84]