

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON DIORGANOSTANNYL-BIS(0-ALKYL-PHOSPHONATEN)

Kurt Kellner^a; Lutz Rodewald^a; Karla Schenzel^a

^a Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, WB Allgemeine und Anorganische Chemie, Postfach, Halle

To cite this Article Kellner, Kurt , Rodewald, Lutz and Schenzel, Karla(1991) 'SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON DIORGANOSTANNYL-BIS(0-ALKYL-PHOSPHONATEN)', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 55: 1, 65 – 72

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108045923

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108045923>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON DIORGANOSTANNYL-BIS(O-ALKYL- PHOSPHONATEN)

KURT KELLNER, LUTZ RODEWALD und KARLA SCHENZEL

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, WB Allgemeine
 und Anorganische Chemie, Postfach, Halle (Saale), 4010, GDR*

(Received May 17, 1990)

The synthesis of diorganostannyl bis(O-alkylphosphonates) $R_2SnOP(O)H(OR')$ is described. The compounds **1–15** ($R = Me, n-Bu, t-Bu, Oct, Bz$; $R' = Me, Et, i-Prop$) have been obtained by reaction of diorganodichlorostannanes R_2SnCl_2 with dialkylphosphonates $HP(O)(OR')_2$ without of any or in polar organic solvents at higher temperature. The reaction proceeds in water at a temperature of about 90°C as well. The nmr spectra of **1–15** show hexacoordinate tin species. The ligands are all-trans arranged in the coordination polyhedron with distortions depending on R shown by IR data.

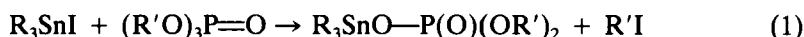
Key words: Stannyl alkyl phosphonates; diorgano dichloro stannanes; dialkylphosphonates.

EINLEITUNG

Organostannylphosphate und -phosphonate sind als Biocide,^{1,2,8} als synthetische Intermediate^{3–5} sowie als Polymerisationskatalysatoren^{6,7} von vielfältigem Interesse. Zur Darstellung und dem Koordinationsverhalten von Triorganozinnphosphaten^{6–11} und -phosphinaten^{12,13} liegen umfangreiche Untersuchungen vor. Die Synthese und Charakterisierung von Stannyl-Organophosphonaten umfaßt vor allem Triorganostannylphenylphosphonate.^{14–17} In einigen Arbeiten wird über Diorganostannyl-bis(arylphosphonate) berichtet.^{13,15,16} Eine erste Mitteilung zu O-Alkyl-O-triorganostannylphosphonaten $R_3SnOP(O)H(OR)$ wurde kürzlich von Srivastava vorgestellt.¹⁸ Unseres Wissens liegen bisher keine Untersuchungen zu O-Alkyl-O-diorganostannylphosphonaten des Typs $R_2Sn[OP(O)(H)OR']_2$ vor. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese und die spektroskopischen Eigenschaften dieser neuen Reihe von Diorganostannyl-bis(O-alkylphosphonaten) auf der Basis von Diorganodichlorostannanen und Dialkylphosphonaten.

Für die Synthese der Stannylester der Phosphorsäurederivate wurden verschiedene Methoden publiziert, wie die Umsetzung von Zinnhalogeniden mit Metallsalzen der Phosphorsäuren, die Umsetzung von Zinnoxiden, Zinnhydroxiden oder Zinnhalogeniden mit Hydroxyderivaten der Phosphorsäuren.^{9–17}

Eine elegante Methode für die Darstellung von Sn-O-P-Derivaten stellt die Reaktion von Trialkylstannyljodiden mit Phosphorsäurealkylestern gemäß Gl. (1) dar.⁹

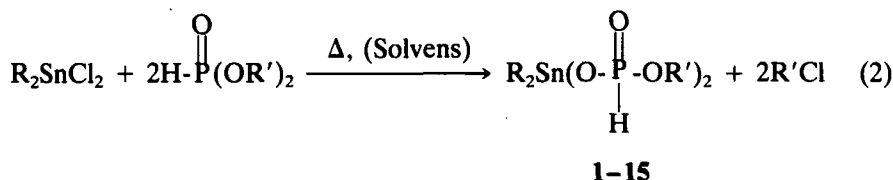


Die Reaktivität der Organostannylhalogenide gegenüber Triethylphosphat fällt in der Sequenz $R_3SnI > R_3SnBr > R_3SnCl$. Die Zinnhalogenide entsprechen damit in ihrem Reaktionsverhalten den Organohalogensilanen im gleichen Reaktionstyp.

Die Umsetzung nach Gleichung (1) beginnt mit einem nucleophilen Angriff des Phosphorylsauerstoffs am Zinn. Aus dem pentakoordinierten Übergangszustand löst sich das Halogenidion und reagiert im Sinne einer Arbusov-Reaktion unter Ausbildung des Stannylesters.⁹ Die unzureichende Reaktivität der Triorganochlorstannane gegenüber Phosphorsäureestern findet ihre Ursache in der geringen Elektrophilie des Zinns in diesen Verbindungen, der Stärke der Sn—Cl-Bindung¹⁹ und der geringen Reaktionsbereitschaft des Cl⁻-Ions mit der intermediären Phosphoniumstruktur.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

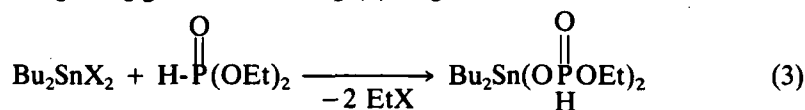
Bei Umsetzungen von Dichlordiorganosilanen mit Dialkylphosphonaten konnten wir zeigen, daß die Einführung weiterer elektronenziehender Reste in Chlororganosilane deren Reaktivitätserhöhungen bewirken und Silylierungsreaktionen an Dialkylphosphonaten schon bei Raumtemperatur erfolgen.²⁰ Wir haben dieses Konzept auf die Umsetzung von Chlorstannanen mit Dialkylphosphonaten übertragen. Durch Erhitzen von Diorganodichlorstannanen mit Dialkylphosphonaten in Substanz oder in polaren Lösungsmitteln (Chlorbenzen, DMSO) wird der Austausch einer Alkylgruppe des Phosphonats durch den Diorganostannylrest unter Bildung von Alkylchlorid bewirkt (Gleichung (2)). Unabhängig vom Molverhältnis der Reaktanten gehen beide Chloratome des Halogenstannans in die Reaktion ein. Die Umsetzung läßt sich durch geringe Mengen ZnCl₂ katalysieren.



Gegenüber Triorganochlorstannanen weisen die Diorganodichlorstannane eine erhöhte Elektrophilie auf, die im Reaktionsgemisch nach Gl. (2) zu einer intensiven Wechselwirkung mit dem Phosphorylsauerstoff führt.²¹ Diese PO → Sn-Koordination aktiviert den Austritt des Halogenids aus dem pentakoordinierten Übergangszustand, begünstigt die Ausbildung der Phosphoniumstruktur des Nucleophils und erleichtert damit die Folgereaktion.

Eine Substitution der zweiten Alkylgruppe des Phosphonats konnte im Gegensatz zu analogen Silylierungsreaktionen²⁰ nicht beobachtet werden.

Dem koordinativen Angriff des Phosphorylsauerstoffs am Zinnatom kommt eine wesentliche Bedeutung zu, wie die Umsetzung von HP(O)OEt₂ mit Bu₂SnF₂, Bu₂SnCl₂ und Bu₂SnBr₂ gemäß Gleichung (3) zeigt.



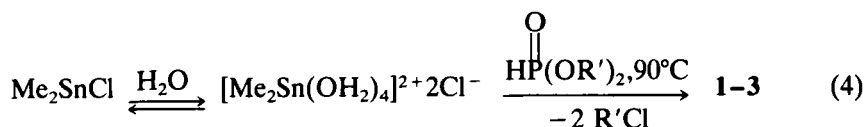
X = F, 9 h, 145°C, 18% Ausbeute

X = Cl, 4 h, 130°C, 71% Ausbeute

X = Br, 4 h, 120°C, 87% Ausbeute

Die stark intermolekulare Assoziation des Bu_2SnF_2 verhindert eine Koordination des Phosphonats am Zinn. Diese intermolekulare Assoziation ist in den entsprechenden Chloriden und Bromiden nur schwach ausgeprägt und ermöglicht so die Wechselwirkung des Phosphorylsauerstoffs mit dem elektrophilen Zinn.

Die Reaktion nach Gleichung (1) läßt sich auch in H_2O bei Temperaturen $\leq 90^\circ\text{C}$ durchführen. Die Diorganodichlorstannane liegen dabei unter neutralen Bedingungen als Tetraaquokationen vor,²² die unter einfachem Ligandenaustausch eine Koordination des Phosphonats begünstigen (Gleichung (4)). In den Reaktionen nach den Gleichungen (2–4) werden identische Produkte erhalten (Tabelle I).



Die Verbindungen **1–15** fallen nach der Entfernung des Lösungsmittels als farblose Harze an, die durch Verreiben unter Ether oder wäßrigem Methanol in der Kälte als amorphe Feststoffe in hoher Reinheit erhalten werden. In Abhängigkeit von den Resten R' des Phosphonats fällt die Ausbeute in der Reihe Methyl > Ethyl > Isopropyl ab. Die im Fall der Dibenzylzinnverbindungen beobachtete niedrige Ausbeute beruht auf einer beobachteten Benzylgruppenabspaltung als Nebenreaktion. Die Verbindungen **1–15** unterliegen unter neutralen Bedingungen keiner Solvolyse. Eine Spaltung der Sn—O—P -Bindung wird durch Erwärmen mit verdünnter HCl oder ethanolischer NaOH erzielt.

Die geringe Löslichkeit der Verbindungen **1–15** in üblichen Lösungsmitteln gestattet nur in wenigen Fällen eine umfassende NMR-spektroskopische Charakterisierung. Die ^{31}P -Spektren der Verbindungen weisen in allen Fällen die typische Hochfeldverschiebung des ^{31}P -Signals um 3–10 ppm bei Austausch einer Alkyl- gegen eine Organostannylgruppe aus.⁹ In Abhängigkeit vom Alkylrest am Zinn zeigt diese Hochfeldverschiebung die Sequenz $\text{t-Bu} < \text{Benzyl} < \text{Me} < \text{n-Bu} <$

TABELLE I
Physikalische daten der verbindungen $\text{R}_2\text{SnOP(O)H(OR')}$, **1–15**

Nr.	R	R'	Aus- beute [%]	Analysen [%]			Zers. pkt. [°C]	^{31}P -NMR	
				P gef. (ber.)	C gef. (ber.)	H gef. (ber.)		δ [ppm]	$^1J_{\text{PH}}$ [Hz]
1	Me	Me	92	18.13(18.29)	14.07(14.18)	4.09(4.16)	157	3.6	668
2	Me	Et	85	16.66(16.89)	19.60(19.65)	4.99(4.90)	173	1.2	664
3	Me	i-Pr	79	15.89(15.69)	24.37(4.34)	5.62(5.57)	185	-0.7	658
4	n-Bu	Me	87	14.84(14.65)	28.48(28.41)	6.05(6.19)	187	0.2	672
5	n-Bu	Et	85	13.52(13.74)	31.75(31.98)	6.48(6.66)	189	-1.8	674
6	n-Bu	i-Pr	71	12.69(12.94)	35.06(35.12)	7.03(7.10)	221	-5.7	660
7	t-Bu	Me	59	14.29(14.65)	28.63(28.41)	6.35(6.19)	198	4.8	638
8	t-Bu	Et	47	13.88(13.74)	32.12(31.98)	6.78(6.66)	205	1.4	635
9	t-Bu	i-Pr	35	13.10(12.94)	35.31(35.12)	7.28(7.10)	250	-0.6	638
10	Bz	Me	84	12.46(12.62)	38.92(39.13)	3.75(4.48)	250	4.5	644
11	Bz	Et	71	12.22(11.94)	41.51(41.67)	4.89(5.01)	250	0.8	642
12	Bz	i-Pr	66	11.09(11.33)	43.59(43.93)	5.37(5.49)	250	-0.9	640
13	Oc	Me	94	11.39(11.58)	40.85(40.33)	8.05(7.85)	174	-0.1	660
14	Oc	Et	91	10.89(11.00)	42.64(42.82)	8.25(8.20)	149	-3.4	662
15	Oc	i-Pr	88	10.64(10.48)	44.85(44.72)	8.32(8.46)	163	-4.3	660

Octyl. In der gleichen Folge wird eine Erniedrigung der $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante gegenüber den Dialkylphosphonaten beobachtet. Auffällig ist, daß diese Erniedrigung für die tert. Butyl- und Benzylstannylderivate erheblich größer ist (~ 50 Hz) als für die einfachen aliphatischen Stannylverbindungen (20–30 Hz) (Tabelle II).

Für die Verbindungen **5** und **6** wurde im ^{119}Sn -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von $\delta = -432$ bzw. $\delta = -444$ ppm mit einer Halbwertsbreite von 8–10 ppm ermittelt, die einem oktaedrischen Organozinnkomplex entspricht.²³ Die im ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** beobachtete $^1J_{^{119}\text{Sn},^{13}\text{C}}$ -Kopplungskonstante von 1054 Hz belegt ebenfalls ein hexakoordiniertes Zinn.²⁴ Nach ^{13}C -Festkörper-NMR-Untersuchungen an oktaedrischen Zinnkomplexen läßt sich diesem Wert ein C—Sn—C-Winkel von ca. 170° zuordnen.²⁵

Kryoskopische Molmassebestimmungen der Verbindungen **4–6** und **13–15** in Campher weisen einen Assoziationsgrad von $n = 4–5$ auf (Tabelle III). Da aus spektroskopischen Messungen keine Hinweise auf Endgruppen offenkettiger Oligomere, wie freier P=O-Gruppen oder Sn der Koordinationszahl 4 oder 5 vorliegen, nehmen wir für die dargestellten Verbindungen cyclische Tetra- oder Pentamerstrukturen an. Derartige oligomere Ringstrukturen sind z.B. für Triphenylzinn-

TABELLE II
Änderung* der ^{31}P -chemischen Verschiebung ($\Delta\sigma$) und
der $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten (ΔJ) in
 $\text{R}_2\text{Sn}[\text{OP}(\text{O})\text{H}(\text{OR}')]\text{R}$ in Abhängigkeit von den
Substituenten R

R'	Me		Et		i-Pr	
	$\Delta\sigma$ [ppm]	ΔJ [Hz]	$\Delta\sigma$	ΔJ	$\Delta\sigma$	ΔJ
t-Bu	5.4	53	2.3	57	4.7	50
Benzyl	5.7	47	2.6	51	5.0	48
Me	6.6	23	5.9	31	4.8	30
Bu	9.9	19	6.9	23	9.8	28
Oc	10.2	30	7.2	25	8.4	28

* Ausgangsverbindungen: $\text{HP}(\text{O})(\text{OMe})_2$: 10.16 ppm (J 691 Hz) $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$: 7.1 (J 695); $\text{HP}(\text{O})(\text{OPr}')_2$: 4.13 (J 688).

TABELLE III
Kryoskopisch ermittelte Molmassen der Verbindungen **4–6**
und **13–15** in Campher

Verb.	Molmasse		Assoziations- grad n
	in Campher	ber.: monomer	
4	1775	422.7	4.2
5	2028	450.7	4.5
6	2058	478.7	4.3
13	2513	534.7	4.7
14	2363	562.8	4.2
15	2540	590.8	4.3

Diphenylphosphat röntgenographisch belegt.¹¹ Offenkettige Strukturen mit schnellen Austauschprozessen können jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Eingehende schwingungsspektroskopische Untersuchungen wurden an den Verbindungen **1–3**, **5**, **6**, **8**, **9** und **14** durchgeführt. Die IR-Spektren dieser Verbindungen weisen im Bereich von 2395–2412 cm⁻¹ die für PH-Valenzschwingungen typische Absorption als scharfe Banden mittlerer Intensität auf. Die ν_{PH} sind gegenüber den Ausgangsphosphonaten [(MeO)₂P(O)H – 2427 cm⁻¹, (EtO)₂P(O)H – 2425 cm⁻¹] infolge Koordination der P=O-Gruppe um 10–20 cm⁻¹ verschoben. Die in einigen Fällen beobachtete Aufspaltung der PH-Bande weist auf unterschiedliche Polaritätsverhältnisse der beiden (P=O)-Gruppen und unterschiedliche sterische Anordnung in den [O—P(O)H(OR)]-Fragmenten hin (Tabelle IV).

Bei 1150–1200 cm⁻¹ werden die IR-Absorptionen der $\nu_{(\text{PO})}$ beobachtet, was einer niederfrequenten Verschiebung gegenüber den Dialkylphosphonaten um ca. 100 cm⁻¹ entspricht und für eine Koordination der P=O-Gruppe typisch ist.²⁶

Charakteristisch für die Dimethylstannylderivate **1–3** ist das Auftreten einer niederfrequenten intensiven PO-Absorption, die eine höherfrequente, wenig intensive Bandenaufspaltung (Schulter) aufweist. Die Ramanspektren von **1–3** zeigen bei 1160–1210 cm⁻¹ eine (bzw. für **1** zwei völlig getrennte) Streulinie, deren Intensität sich entgegengesetzt zu der entsprechenden IR-Absorption verhält. Dies entspricht einer Nichtäquivalenz der beiden PO-Bindungen. Der im IR-Spektrum intensive niederfrequente Anteil der $\nu_{(\text{PO})}$ sollte einer PO-Gruppe mit geringerem kovalenten Bindungsanteil und damit einer stabileren Koordination am Zinn entsprechen. Die höherfrequente und im Ramanspektrum intensivere Streulinie charakterisiert eine weniger polare PO-Gruppe mit größerem kovalenten Bindungsanteil. Im Gegensatz dazu fällt bei den Verbindungen **5**, **6** und **14** die Lage der intensiveren IR-Absorption mit der Raman-Frequenz zusammen. Ein Ladungsausgleich in den (O=P—O—)-Gruppen, der zu einem symmetrischen Bindungsverhalten gegenüber den Sn-Atomen führt, wird damit dokumentiert. Auch im Bereich der $\nu(\text{Sn—C})$ und der $\nu(\text{Sn—O})$ wird dieser Effekt deutlich. In den Verbindungen **1–3** (R=Me) weisen die ausschließlich im IR-Spektrum auftretenden $\nu_{\text{as}}(\text{Sn—C}_2)$ und die im Gegensatz dazu ausschließlich im Raman-Effekt aktiven $\nu_{\text{s}}(\text{Sn—C}_2)$ auf eine lineare C—Sn—C-Anordnung hin. Die $\nu(\text{Sn—O})$ zeigen nur ein Absorptionsmaximum. Im Raman-Effekt ist keine entsprechende Schwingung aktiv, d.h. es liegt keine lineare O—Sn—O-Anordnung vor. Im Gegensatz zu den Dimethylstannylderivaten weisen die Verbindungen **5**, **6** und **14** keine lineare C—Sn—C-Anordnung auf. Jedoch weist das Schwingungsverhalten der Sn—O-Gruppierungen mit dem Auftreten der $\nu_{\text{as}}(\text{Sn—O})$ im IR-Spektrum und der $\nu_{\text{s}}(\text{Sn—O})$ im Raman-Spektrum auf eine weitgehend lineare O—Sn—O-Struktur hin. Dem entspricht ein Ladungsausgleich in den vier Sn—O-Bindungen.

Die physikalischen Daten und die NMR- und schwingungsspektroskopischen Ergebnisse zeigen, daß die Verbindungen **1–15** als Koordinationspolymere mit hexakoordiniertem Zinnatom vorliegen. Es handelt sich dabei um eine gestörte oktaedrische Anordnung der Liganden, die in Abhängigkeit vom Rest R am Zinnatom bevorzugt eine lineare C—Sn—C-Achse (A: Verbindungen **1–3**) oder eine weitgehend lineare O—Sn—O-Anordnung (B: Verbindungen **5**, **6**, **15**) im Koordinationspolyeder aufweisen. Die damit einhergehenden Veränderungen in der

TABELLE IV
IR- und Raman¹-Daten (cm⁻¹) der Verbindungen R₂Sn[OP(O)(H)OR']₂

R R'	t-Bu Et	t-Bu i-Pr	Me Me	Me Et	Me i-Pr	Bu Et	Bu i-Pr	
	2400	2400	2402 m (2402)	2412 s (2396)	2400 w (2400) 2430 w (2437)	2396 w (2391) 2412 w	2404 m (2411)	2396 w (2391) 2404 m (2411)
	1205 sh (1200 vw, sh) (1173 ms)	1204 sh 1180 s (1200 vw, sh) (1168 ms)	1204 w (1212 s)	1202 w (1198)	1212 w (1208)	1188 s	1170 w	1188 s
	1108 s	1108 s	1168 s (1160 w)	1162 vs	1164 vs	1155 vs (1168)	1160 s (1163)	1162 vs
	610 m (602 vw) 558 m (as) (511 ms) (s)	608 m (600 vw) 550 sh (510 ms) (s)	592 wm 548 ms (as) (524) (s)	588 m 548 s (as) (525 vs) (s)	588 m 560 s (as) (515 m) (s)	644 w (as) (602) (s) 552 w (as) 528 s (s)	640 w (as) (602) (s) 566 s 530 m	644 w (as) (602) (s) 552 w (as) 528 s (s)

Raman-Daten in (); (as), (s) = antisym. bzw. sym. Schwingungsanteil.

Elektronendichte und den Bindungswinkeln am Phosphoratom spiegeln sich in der Differenz der ^{31}P -chemischen Verschiebung und der ΔJ_{PH} in Abhängigkeit vom Substituentenmuster am Zinn wider.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden in Chloroform auf einem WP-200 bzw. AC-80 der Firma Bruker aufgenommen. Die Lösungen wurden z.T. aus der harzartigen Phase hergestellt.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an Festsubstanzen als CsI- bzw. TiBr-Preßlingen im Bereich $3200\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ am IR-Gitterspektrographen M 80, Carl Zeiss Jena. Die Messungen wurden mit energiekonstantem Spaltprogramm. Registriergeschwindigkeit $40\text{ cm}^{-1}/\text{min}$, Maßstab $50\text{ cm}^{-1}/\text{cm}$ durchgeführt.

Die Raman-Messungen wurden an mikrokristallinen Pulvern in der Kapillare (90° -Anordnung) durchgeführt. Die Aufnahmen erfolgten mit einem GDM 1000, Carl Zeiss Jena, unter Benutzung eines Ar-Ionenlasers ILA 120, Carl Zeiss Jena, mit den Erregerlinien $E_0 = 5145\text{ nm}$ bzw. $E_0 = 448\text{ nm}$ sowie an einem Varian-Raman-Spektromer Cary 82 unter Benutzung eines Spectra-Physics Lasers 164-3 mit der Erregerlinie $E_0 = 514,5\text{ nm}$.

Die C/H-Analysen wurden mit einem Elemental Analyzer 1102 der Firma Carlo Erba bestimmt. Der Phosphorgehalt wurde nach $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ -Aufschluß durch Titration mit $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ermittelt.²⁷

Darstellung der Verbindungen 1–15. Verfahren A: 0.02 mol Diorganozinndichlorid (-fluorid oder -bromid) und 0.04 mol Dialkylphosphonat werden in Substanz 4 Stunden auf 120°C oder in 40 ml Lösungsmittel (Chlorbenzol, Dimethylsulfoxid) unter Zusatz von 50–100 mg ZnCl_2 4 Stunden auf $120\text{--}140^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach Abdestillieren flüchtiger Bestandteile unter Vakuum wird der harzartige Rückstand durch Verreiben unter Ether oder Methanol/Wasser (1:1) in einen amorphen Feststoff überführt, abfiltriert und unter Vakuum getrocknet (Ausbeute: s. Tabelle I).

Verfahren B: 0.02 mol Diorganozinndichlorid und 0.04 mol Dialkylphosphit werden in 50 ml H_2O 4 Stunden auf 90°C erwärmt, wobei eine klare Lösung entsteht, aus der beim Abkühlen die Verbindungen 1–6 bzw. 13–15 in hoher Reinheit ausfallen. Die Ausbeuten entsprechen denen des Verfahrens A.

Daten ausgewählter Verbindungen (5–8). $\text{Bu}_2\text{Sn}[\text{OP}(\text{O})(\text{H})\text{OEt}]_2$, **5**: 3.9 g (0.01 mol) Bu_2SnBr_2 und 2.8 g (0.02 mol) $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ werden in 10 ml Chlorbenzol 4 h auf 125°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren flüchtiger Bestandteile bei 0.1 Torr/ 100°C wird der Rückstand unter Ether verrieben. Ausb.: 3.9 g (87%).

NMR (CHCl_3): δ [ppm] $^{119}\text{Sn} = -432.1$; $^1\text{H} = 6.71$ (PH); ($^1J_{\text{PH}} 661.9\text{ Hz}$); 3.95 (OCH_2); (dq, $^3J_{\text{PH}} 8.7$; $^3J_{\text{HH}} 7.1\text{ Hz}$); 1.26 (CH_3) (t, $^3J_{\text{HH}} 7.09\text{ Hz}$). $\text{Bu}_2\text{Sn}[\text{OP}(\text{O})(\text{H})\text{OPr}]_2$, **6**: 3.0 g (0.01 mol) Bu_2SnCl_2 und 6.6 g (0.04 mol) $\text{HP}(\text{O})(\text{OPr})_2$ werden 4 h auf 135°C erwärmt. Bei 0.1 Torr/ 80°C werden flüchtige Bestandteile entfernt, der Rückstand mit $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) versetzt, der voluminöse Niederschlag abfiltriert und mit Ether gewaschen. Ausb.: 3.4 g (71%).

NMR (CHCl_3): δ [ppm] $^{119}\text{Sn} = -445$; $^1\text{H} = 6.74$ (PH); ($^1J = 659.5\text{ Hz}$); 4.5 (OCH) (m); 1.26 (CH_3) $_2\text{CH}$; (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.16\text{ Hz}$); $^{31}\text{P} = -5.68$ ($^1J_{\text{PH}} 658.8$; $^3J_{\text{PH}} 8.4\text{ Hz}$); $^{13}\text{C} = 13.77$ (CH_3); 23.97 ($\text{CH}_3\text{—CH}$) (d, $^3J_{\text{PC}} 4.1\text{ Hz}$) 26.48; 27.76 (CH_2); 35.18 (Sn—CH_2); ($^1J_{\text{SnC}} 1054\text{ Hz}$); 68.88 (O—CH) (d; $^3J_{\text{PC}} 4.9\text{ Hz}$).

(t-Bu) $_2\text{Sn}[\text{OP}(\text{O})(\text{H})\text{OMe}]_2$, **7**: 3.0 g (0.01 mol) $\text{t-Bu}_2\text{SnCl}_2$ und 4.4 g (0.04 mol) $\text{HP}(\text{O})(\text{OMe})_2$ werden 4 h auf 130°C erwärmt. Beim Abkühlen bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert und mit Ether gewaschen wird. Ausb.: 2.5 g (59%).

NMR (CHCl_3): δ [ppm] $^{31}\text{P} = 4.75$ ($J_{\text{PH}} 639\text{ Hz}$), $^1\text{H} = 1.43$ (CH_3); 3.67 (OCH_3) ($^3J_{\text{PH}} 12.7\text{ Hz}$); 7.27 (PH) ($^1J_{\text{PH}} 639\text{ Hz}$).

(t-Bu) $_2\text{Sn}[\text{OP}(\text{O})\text{OEt}]_2$, **8**: 3.0 g (0.01 mol) $\text{t-Bu}_2\text{SnCl}_2$ und 5.5 g (0.04 mol) $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ werden 4 h auf 130°C erwärmt. Der Reaktionsansatz wird analog zu **6** aufgearbeitet. Ausb.: 2.1 g (47%).

NMR: δ [ppm] ^{31}P (Pyr.) = 1.42 ($^1J_{\text{PH}} 635\text{ Hz}$); $^1\text{H} = 1.45$ (CH_3C); 1.40 (CH_3) (t); 3.8–4.2 (OCH_2) (m); 7.42 (PH) ($^1J_{\text{PH}} 635\text{ Hz}$); $^{13}\text{C} = 16.8$ (CH_3CH_2) ($^3J_{\text{PC}} 6.5\text{ Hz}$); 19.2 (SN—C); 30.48 ($\text{CH}_3\text{—C}$); 60.15 (O—CH_2) ($^2J_{\text{PC}} 4.4\text{ Hz}$).

DANKSAGUNG

Unser Dank gilt Dr. A. Sokolovska, Sektion Chemie der Universität Warschau, für die Aufnahme einiger Raman-Spektren.

LITERATUR

1. Ciba-Geigy AG., EP 0046 730 (17.08.1981); inv. J. Drabek.
2. Ciba-Geigy AG., EP 0038 778 (14.04.1981), inv. L. Maier.
3. K. Yamaguchi, T. Kamimura und T. Hata, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, (1980).
4. M. Pereyre, J. P. Quintard und A. Rahm, "Tin in Organic Synthesis," Butterworth, London 1987.
5. R. Barbieri, G. Alonzo und R. H. Herber, *J. Chem. Soc. Dalton*, Trans. 789 (1987).
6. T. Nahata in C. C. Price und Vanderberg (Eds) "Coordination Polymerisation," Plenum Press, New York 1983.
7. J. Otera, T. Yano, E. Kuimoto und T. Nahoto, *Organometallics*, **3**, 426 (1984).
8. C. J. Evans und S. Karpel, *J. Organomet. Chem.*, Libr., 16.
9. J. Kowalski und J. Chojnowski, *J. Organomet. Chem.*, **193**, 191 (1980).
10. K. C. Molloy, F. A. K. Nasser und J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **21**, 1711 (1982).
11. K. C. Molloy, F. A. K. Nasser, C. L. Barnes, D. van der Helm und J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **21**, 960 (1982).
12. S. J. Blunden, R. Hill und D. G. Gilles, *J. Organomet. Chem.*, **25**, 111 (1970).
13. R. E. Ridenour und E. E. Flagg, *J. Organomet. Chem.*, **16**, 393 (1969).
14. K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm, D. Cuningham und J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **20**, 2402 (1981).
15. D. Cunningham, L. A. Kelly, K. C. Molloy und J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **21**, 1416 (1982).
16. D. Cunningham, P. Firtear, K. C. Molloy und J. J. Zuckerkann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1523 (1983).
17. S. J. Blunden, R. Hill und D. Gillies, *J. Organomet. Chem.*, **270**, 39 (1984).
18. J. N. Pandey und G. Srivastava, *J. Organomet. Chem.*, **354**, 301 (1988).
19. A. G. Davies und P. J. Smith, "Tin" in Comprehensive Organometallic Chemistry, G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel (Eds), Pergamon Press, 562 (1982).
20. K. Kellner und L. Rodewald, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
21. J. N. Spencer, S. M. Coley, J. C. Otter, A. Grushow, B. G. Enders, W. L. Nachlis und C. H. Yader, *J. Organomet. Chem.*, **346**, 161 (1988).
22. Ref. 19 page 558.
23. Ref. 19 page 529.
24. T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.*, **59**, 189 (1973).
25. Th. P. Lockhart, W. F. Manders und J. J. Zickerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **107**, 4546 (1985).
26. D. E. C. Corbridge in M. Grayson und J. E. Griffith (Eds.), *Topics in Phosphorus Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, **6**, 235 (1969).
27. J. Horacek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **27**, 1811 (1962).