

AD-A079 524

OKLAHOMA UNIV NORMAN DEPT OF CHEMISTRY  
DIORGANOSTYRYLZINNDIORGANOPHOSPHINE UND IHRE TRICARBONYLNICKELK--ETC(U)  
DEC 79 H SCHUMANN, G RODEWALD, J L LEFFERTS N00014-77-C-0432

F/G 7/3

UNCLASSIFIED

TR-17

N00014-77-C-0432

NL

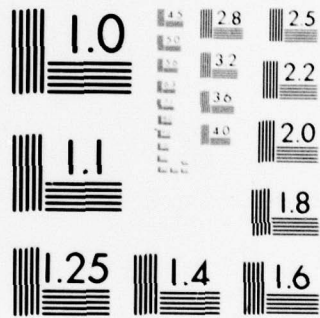
| OF |

AD  
A079 524

1



END  
DATE  
FILMED  
2-80  
DDC



MICROCOPY RESOLUTION TEST CHART  
NATIONAL BUREAU OF STANDARDS-1963-A

**LEVEL**

ADA 079524

OFFICE OF NAVAL RESEARCH

Contract <sup>15</sup> N00014-77-C-0432

Task No. NR 053-636

<sup>9</sup> TECHNICAL REPORT NO. 17

<sup>6</sup> Diorganostyryl~~in~~adiorganophosphine ~~und ihre~~ Tricarbonylnickelkomplexe.  
(Diorganostyryl~~in~~ phosphines and Its Tricarbonylnickel  
Complexes)

<sup>10</sup> H./Schumann, G./Rodewald

J.L./Lefferts ~~and~~ J.J./Zuckerman

Prepared for Publication

in

<sup>14</sup> TR-17

The Journal of Organometallic Chemistry

University of Oklahoma  
Department of Chemistry  
Norman, Oklahoma 73019

DDC  
REF ID: A61112  
DEC 28 1979  
E

<sup>12</sup> 23

<sup>11</sup> 3 Dec 79

Reproduction in whole or in part is permitted for  
any purpose of the United States Government

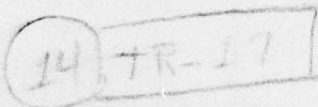
\*This document has been approved for public release  
and sale; its distribution is unlimited

DDC FILE COPY

79-12 27 018

403 980

500

REPORT DOCUMENTATION PAGE		READ INSTRUCTIONS BEFORE COMPLETING FORM
1. REPORT NUMBER 17	2. GOVT ACCESSION NO.	3. RECIPIENT'S CATALOG NUMBER
4. TITLE (and Subtitle) Diorganostyrylzinndiorganophosphine <sup>and its</sup> <del>und ihre</del> Tri- carbonylnickelkomplexe		5. TYPE OF REPORT & PERIOD COVERED
7. AUTHOR(s) H. Schumann, G. Rodewald J.L. Lefferts und J.J. Zuckerman		6. PERFORMING ORG. REPORT NUMBER
9. PERFORMING ORGANIZATION NAME AND ADDRESS University of Oklahoma Department of Chemistry Norman, Oklahoma 73019		8. CONTRACT OR GRANT NUMBER(s) N00014-77-C-0432 ✓
11. CONTROLLING OFFICE NAME AND ADDRESS Office of Naval Research Department of the Navy Arlington, Virginia 22217		10. PROGRAM ELEMENT, PROJECT, TASK AREA & WORK UNIT NUMBERS NR 053-636
14. MONITORING AGENCY NAME & ADDRESS (if different from Controlling Office)		12. REPORT DATE 3 December, 1979
14. MONITORING AGENCY NAME & ADDRESS (if different from Controlling Office) 		13. NUMBER OF PAGES 21
		15. SECURITY CLASS. (of this report) Unclassified
15a. DECLASSIFICATION/DOWNGRADING SCHEDULE		
16. DISTRIBUTION STATEMENT (of this Report) Approved for Public Release, Distribution Unlimited		
17. DISTRIBUTION STATEMENT (of the abstract entered in Block 20, if different from Report) Prepared for Publication in the Journal of Organometallic Chemistry		
18. SUPPLEMENTARY NOTES		
19. KEY WORDS (Continue on reverse side if necessary and identify by block number) Organotin, Diorganotin, Styrene derivatives, <u>Diorganostyryl tin phosphines</u> , Tin phosphines, Phosphines, Diorganostyryl tin chlorides, Trimethylsilyl diorganophosphines, Nickel carbonyl, <u>Tricarbonylnickel complexes</u> , Organotin phosphine nickel complexes, Infrared, Nuclear magnetic resonance, Mössbauer spectroscopy, Mass spectroscopy, Tin-119m Mössbauer spectroscopy.		
20. ABSTRACT (Continue on reverse side if necessary and identify by block number) Diorganostyryl tin chlorides $R_2^1StySnCl$ [ $R = C_6H_5, p-CH_3C_6H_4, R_2 = (CH_2)_5$ ] react with trimethylsilyl di- <i>tert</i> -butylphosphine or trimethylsilyl diphenyl- phosphine to form trimethylchlorosilane and the corresponding diorgano- styryl tin diorganophosphines, which can be separated and characterized by i.r., n.m.r., Mössbauer and mass spectroscopies. With $Ni(CO)_4$ the tin-phosphorus derivatives give diorganostyryl tin diorganophosphine-tricarbonyl nickel complexes.		

DD FORM 1473  
1 JAN 73EDITION OF 1 NOV 65 IS OBSOLETE  
S/N 0102-LF-014-6601

Unclassified

SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE (When Data Entered)

403 980

508

DIORGANOSTYRYLZINNDIORGANOPHOSPHINE UND IHRE TRI-  
CARBONYLNICKELKOMPLEXE

H. SCHUMANN\*, G. RODEWALD

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen

Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

(Deutschland)

J. L. LEFFERTS <sup>und</sup> J. J. ZUCKERMAN

Department of Chemistry, University of Oklahoma, Norman,

Oklahoma 73 019, USA

(Eingegangen den .....

Summary

Diorganostyryltin chlorides  $R_2\text{StySnCl}$  [ $R = C_4H_9$ ,  $p\text{-CH}_3C_6H_4$ ,  
 $R_2 = (CH_2)_5$ ] react with trimethylsilyl di-tert-butylphosphine or  
trimethylsilyl diphenylphosphine to form trimethylchlorosilane and  
the corresponding diorganostyryltindiorganophosphines, which can be  
separated and characterized by i. r., n. m. r., Mössbauer and mass  
spectroscopies. With  $Ni(CO)_4$  the tin-phosphorus derivatives give  
diorganostyryltin diorganophosphine-tricarbonyl nickel complexes.

Zusammenfassung

Diorganostyrylzinnchloride  $R_2\text{StySnCl}$  [ $R = C_4H_9$ ,  $p\text{-CH}_3C_6H_4$ ,

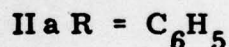
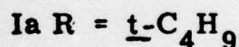
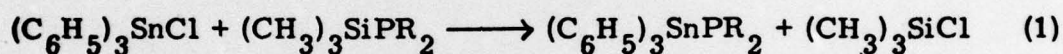
$R_2 = (CH_2)_5$ ] reagieren mit Trimethylsilyl-di-tert-butylphosphin oder Trimethylsilyl-diphenylphosphin unter Bildung von Trimethylchlorsilan und der entsprechenden Diorganostyrylzinn-diorganophosphine, die isoliert und durch IR, NMR, Mößbauer und Massenspektren charakterisiert werden. Die neuen Phosphine bilden mit Nickeltetracarbonyl Diorganostyrylzinn-diorganophosphin-tricarbonylnickel-Komplexe.

---

Mit Diphenylphosphingruppen beladenes Polystyrol wird vielfach als Ausgangsmaterial zur Erzeugung von "Hybridkatalysatoren" herangezogen, da katalytisch aktive Übergangsmetallkomplexe die am Polystyrol gebundenen Diphenylphosphingruppen in ihre Ligandensphäre aufnehmen können [1]. Die Bindung der Katalysatoren auf den organischen Träger ist aber in der Regel nicht sehr fest, was die Wirksamkeit dieser Hybridkatalysatoren stark einschränkt. Da die Qualität dieser Katalysatorfixierung im wesentlichen von der Stärke der Bindung der polymeren Phosphinliganden an das Übergangsmetall abhängt, erschien es uns interessant, Organozinnphosphine darzustellen, von denen bekannt ist, daß sie sehr stabile Tricarbonylnickel-Komplexe bilden [2], die para-Styrylgruppen am Zinn besitzen und somit in neuartige polymere Träger übergeführt werden können, die Organozinnphosphine als koordinierende Gruppen enthalten.

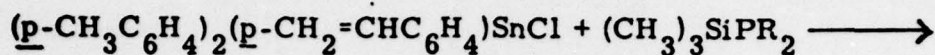
Darstellung und Eigenschaften monomerer Diorganostyrylzinn-  
phosphine

Triphenylzinnchlorid (I) reagiert bei Zimmertemperatur in Toluol mit Trimethylsilyl-di-tert-butylphosphin und mit Trimethylsilyl-diphenylphosphin glatt unter Bildung von Triphenylstannyl-di-tert-butylphosphin (Ia) bzw. Triphenylstannyl-diphenylphosphin (IIa) [3] in Ausbeuten von 58 bzw. 75 %:

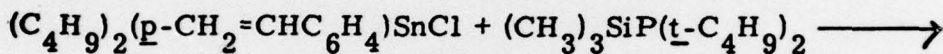
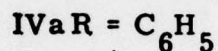
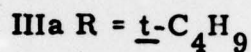
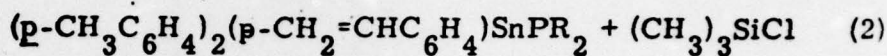


Die milden Bedingungen dieses Syntheseweges erlauben es beim Einsatz der leicht polymerisierbaren Diorganostyrylzinnchloride III und IV sowie von 1-Chlor-1-Styryl-1-stannacyclohexan (VI) in nahezu quantitativen Ausbeuten die entsprechenden Di-tert-butylphosphin-Derivate IIIa - VIa zu erhalten. Beim Anlegen von Vacuum läßt sich das gebildete Trimethylchlorsilan zusammen mit dem Lösungsmittel abdestillieren und in einer Kühlfalle auffangen. Polymerisation und Polyaddition werden unter diesen Bedingungen weitgehend unterdrückt, so daß auf Reinigung der extrem temperaturempfindlichen Substanzen im allgemeinen verzichtet werden kann.

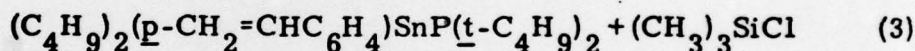
Accession For	MTIS G.A.K.I
	DDC TAB
	Unannounced
	Justification.
By	
Distribution/	
Availability Codes	
Availand/or	
Dist special	
Dist	A



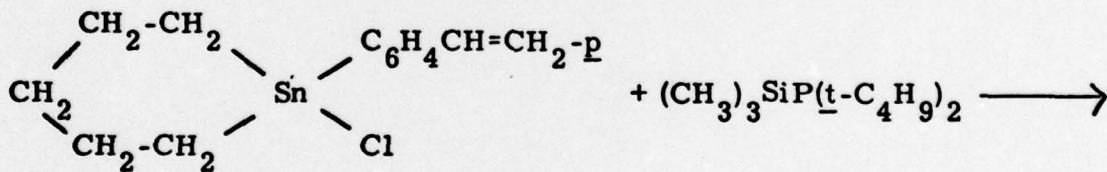
III



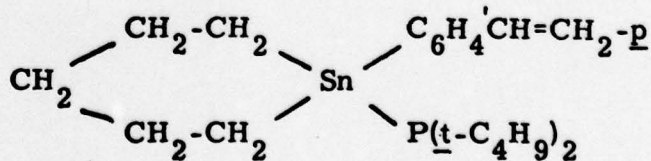
V



Va



VI



Via



Ia, IIa und IIIa sind weiße Festkörper, die sich durch Umkristallisation aus Benzin 80/110 reinigen lassen. IVa, Va und VIa sind viskose



	$R_2R'Sn$	$PR''_2$
Ia/b	$(C_6H_5)_3Sn$	$P(\underline{t}-C_4H_9)_2$
IIa/b	$(C_6H_5)_3Sn$	$P(C_6H_5)_2$
IIIa/b	$(\underline{p}-CH_3C_6H_5)_2(\underline{p}-CH_2=CHC_6H_5)Sn$	$P(\underline{t}-C_4H_9)_2$
IVa/b	$(\underline{p}-CH_3C_6H_5)_2(\underline{p}-CH_2=CHC_6H_5)Sn$	$P(C_6H_5)_2$
Va/b	$(C_4H_9)_2(\underline{p}-CH_2=CHC_6H_5)Sn$	$P(\underline{t}-C_4H_9)_2$
VIa/b	$(CH_2)_5(\underline{p}-CH_2=CHC_6H_5)Sn$	$P(\underline{t}-C_4H_9)_2$

Ib, IIb, IIIb und IVb erhält man in nahezu quantitativen Rohausbeuten in Form farbloser Kristalle, die aber primär durch Verunreinigungen rosa gefärbt sind, und von denen nur Ib, IIb und IIIb durch Umkristallisieren aus Pentan/Benzol/Toluol gereinigt werden können; IVb zeigt bereits ab 0°C Polymerisationserscheinungen. Vb und VIb werden als hellgelbe viskose Flüssigkeiten gewonnen, die nicht zur Kristallisation zu bringen sind. Bis auf IVb sind die Komplexe in Substanz stabil bis 90°C; in Lösung zeigen sie aber bereits ab ca. 40°C Neigung zur Polymerisation. Die Verbindungen sind im Vergleich zu den freien Phosphinen Ia bis VIa alle erheblich beständiger gegen Luftsauerstoff.

#### Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der Verbindungen Ia - VIa und der Komplexe Ib - VIb wurden in Nujolsuspension bzw. als KBr-Presslinge

(250 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), die Raman-Spektren in Substanz aufgenommen. Zusätzlich wurde der Bereich der CO-Valenzschwingungen in Pentanlösung vermessen. Neben den zahlreichen Schwingungen der Phenyl- und Alkylgruppen, die in diesem Zusammenhang nicht interessieren, zeigen auch die in Tabelle I aufgeführten  $\nu\text{C}=\text{C}$  und  $\nu\text{SnP}$  innerhalb der Fehlergrenzen weitgehende Lagekonstanz. Das gleiche gilt für die in Tabelle II aufgeführten  $\nu\text{CO}$  der Komplexe, wobei zu berücksichtigen ist, daß auf Grund von Symmetrierniedrigung durch die sperrigen Liganden mehr als die theoretisch geforderten 2 CO-Valenzschwingungen (für  $\text{C}_{3v}$ ) gefunden werden, was im Einklang mit früheren Erfahrungen an analogen Komplexen steht [2].

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit etwas TMS als internem Standard aufgenommen (Tabelle III - V). Die zusätzlichen Signale bei  $\delta = 7.30$  ppm (IIa) und 7.33 ppm (Ia) sprechen für eine Wechselwirkung der meta-Protonen am Phenylring mit dem freien Elektronenpaar am Phosphor in diesen Verbindungen. Die Spektren der tert-Butylphosphin-Derivate Ia, IIIa, Va und VIa zeigen eine Aufspaltung bzw. Verbreiterung der tert-Butylsignale, was auch hier auf eine gehinderte Rotation und damit auf eine Nichtäquivalenz der Methylprotonen der tert-Butylgruppen hinweist. Das Spektrum von IVa ist wenig strukturiert. Die Signale für die Vinylprotonen sind nur sehr schwach zu erkennen. Die chemischen Verschiebungen der Protonen des Stannacyclohexanringes in VIa sind selbst bei 270 MHz nur mit Mühe wegen ihrer geringen Intensität

anzugeben. Die Signale der Tricarbonylnickelkomplexe Ib - VIb unterscheiden sich nur wenig von denen der freien Phosphine. Die Auflösung ist jedoch durch Überlagerung und geringe Intensitäten der Signale nicht immer ausreichend. Deutlich zeigt sich die Komplexierung des Phosphors in der Zunahme der Kopplungskonstanten  $^3J(\text{HCCP})$  um ca. 2 Hz.

Einen deutlichen Aufschluß über die Bindungsverhältnisse zwischen Phosphor und Zinn erhält man durch die Interpretation der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (Tabelle VI). Das Auftreten der  $^{117/119}\text{Sn}$ - $^{31}\text{P}$ -Satellitensignale mit Kopplungskonstanten zwischen 500 und 1000 Hz beweist das Vorliegen einer Zinn-Phosphor-Bindung. Die Resonanzsignale der Diphenylphosphin-Derivate IIa und IVa liegen um -50 ppm, die der tert-Butylphosphin-Derivate Ia, IIIa, Va und VIa zwischen 20 und 30 ppm. Die Signale der Tricarbonylnickel-Komplexe Ia - VIa sind um ca. 20 bis 30 ppm nach niedrigerem Feld verschoben und auch die Kopplungskonstanten  $^1J(^{31}\text{P}^{117/119}\text{Sn})$  zeigen eine für die Komplexierung charakteristische Verringerung. Im Spektrum von IIIa und IIIb findet man jeweils vier nahezu äquidistante Signale, die sich den vier durch Ligandenaustausch entstandenen Verbindungen  $(\text{Tol})_3\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-Bu})_2$   $\delta = 28.7$  ppm, rel Intensität 1.0 bzw.  $(\text{Tol})_3\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-Bu})_2\text{Ni}(\text{CO})_3$   $\delta = 54.0$  ppm;  $(\text{Tol})_2(\text{Sty})\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-Bu})_2$   $\delta = 28.8$  ppm, rel Intensität 3.6, bzw.  $(\text{Tol})_2(\text{Sty})\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-Bu})_2\text{Ni}(\text{CO})_3$   $\delta = 53.3$  ppm;  $(\text{Tol})(\text{Sty})_2\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-Bu})_2$   $\delta = 27.0$  ppm, rel Intensität 2.4 bzw.

$(\text{Tol})(\text{Sty})_2\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-Bu})_2\text{Ni}(\text{CO})_3$   $\delta = 52.5$  ppm; und

$(\text{Sty})_3\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-Bu})_2$   $\delta = 26.3$  rel Intensität 1.5 bzw.

$(\text{Sty})_3\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-Bu})_2\text{Ni}(\text{CO})_3$   $\delta = 51,9$  ppm zuordnen lassen.

Die in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommenen  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren bestätigen diese Ergebnisse. Die Kopplungskonstanten  $^1J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})$  stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren entnommen überein. Für IIIa, IIIb und IVa konnten wegen der thermischen Empfindlichkeit dieser Verbindungen keine befriedigenden Spektren erhalten werden.

Vergleicht man die Resonanzlagen der Signale der Organozinnphosphine mit denen der entsprechenden Diorganodistyrylstannane [4], so zeigen beide eine fast gleiche chemische Verschiebung. Der schwache Elektronenentzug des para-Vinyl-Substituenten der Styrylgruppe bedingt also eine vergleichbare Elektronendichteverteilung wie die geringe Elektronegativitätsdifferenz zur Diorganophosphingruppe. Ob  $\pi$ -Effekte bei der chemischen Verschiebung des  $^{119}\text{Sn}$ -Kernes eine Rolle spielen, konnte bis heute nicht eindeutig geklärt werden.

Die in den Mößbauer-Spektren von Organozinnphosphinen zu erwartenden Quadrupolaufspaltungen sind in der Regel nicht auflösbar oder nur sehr klein (Tabelle VII). Wie wir jedoch zeigen konnten, bewirkt die Koordination des Phosphoratoms in Organozinnphosphin-

Metallcarbonylkomplexen auflösbare Aufspaltungen in der Größenordnung zwischen 1.1 bis 1.3 mm/s [5]. Eine derartige Zunahme der QS-Werte ist auch bei der Bildung von Tricarbonylchrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexen mit Arylzinnliganden [8] und dem Addukt von Trimethylzinnaziridin mit  $\text{BF}_3$  festzustellen [9]. In allen Fällen zeigt sich, daß die Größe der Quadrupolaufspaltung mit zunehmender Polarität der Zinn-Phosphor-Bindung als Folge der Koordination zum Übergangsmetall zunimmt. Die elektronische Situation um das Zinnatom wird durch die höhere effektive Elektronegativität des koordinierenden Phosphoratoms in Sinne einer Vergrößerung des elektrischen Feldgradienten beeinflusst, was eine auflösbare Quadrupolaufspaltung zur Folge hat.

In den Massenspektren der Phosphine Ia, IIa, IIIa, Va und VIa zeigt sich der Molekülpeak mit sehr geringer Intensität, was auf Grund der leichten Spaltbarkeit der Zinn-Phosphor-Bindung zu erwarten ist. Bei IVa läßt sich jedoch kein Molpeak registrieren. Bei IIIa erscheinen erwartungsgemäß 4 Molpeaks bei  $m/e = 574, 562, 550$  und  $538$  für die vier möglichen Austauschprodukte.

#### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältig von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  befreitem Argon in unter Vacuum ausgeheizten Apparaturen durchgeführt.

Triphenylstannyl-di-tert-butylphosphin (Ia): 7.71 g (0.02 mol) Triphenylzinnchlorid werden in der zur Erzielung einer gesättigten klaren Lösung notwendigen Menge Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden 4.36 g (0.02 mol) Trimethylsilyldi-tert-butylphosphin gelöst in etwas Toluol gegeben. Nach einer Stunde Rühren bei Zimmertemperatur wird das Toluol zusammen mit dem gebildeten Trimethylchlorsilan abdestilliert. Der Rückstand wird wiederholt unter leichtem Erwärmen in Pentan-Toluol gelöst und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ausgefroren. Ausbeute: 5.76 g (58.2 % d. Th.) weiße Kristalle. Schmp.:  $82-84^{\circ}\text{C}$ . Analysen: Gef.: C, 63.80; H, 6.54; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 497.  $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{PSn}$ , ber.: C, 63.04; H, 6.72 %; Mol-Masse, 494.9.

Triphenylstannyl-diphenylphosphin (IIa): analog Ia aus 7.71 g (0.02 mol) Triphenylzinnchlorid und 5.16 g (0.02 mol) Trimethylsilyldiphenylphosphin. Ausbeute: 8.02 g (74.9 % d. Th.) schwachgelbe Kristalle. Schmp.:  $124 - 126^{\circ}\text{C}$ . Analysen: Gef.: C, 68.01; H, 5.12; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 525.  $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{PSn}$ , ber.: C, 67.33; H, 4.71 %; Mol-Masse, 535.2.

Di-p-tolyl-p-styrylstannyl-di-tert-butylphosphin (IIIa): analog Ia aus 5.0 g (11.3 mmol) Di-p-tolyl-di-p-styrylzinnchlorid in wenig Äther und 2.47 g (11.3 mmol) Trimethylsilyldi-tert-butylphosphin in wenig Toluol. Wegen der starken Neigung von IIIa zur Polymerisation muß auf eine Reinigung durch Umkristallisieren verzichtet werden. Ausbeute: ~~6.0 g~~ 6.0 g (96 % d. Th.) weiße Kristalle. IIIa polymerisiert vor dem

Schmelzen, Analysen: Gef.: C, 65.62; H, 6.80; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 531.  $C_{30}H_{39}PSn$ , ber.: C, 65.60; H, 7.16 %; Mol-Masse, 549.3.

Di-p-tolyl-p-styrylstannyl-diphenylphosphin (IVa): analog IIIa aus 5.36 g (12.2 mmol) Di-p-tolyl-p-styrylzinnchlorid und 3.15 g (12.2 mmol) Trimethylsilyldiphenylphosphin. Ausbeute: 6.8 g (94 % d. Th.) weiße Kristalle. Analysen: Gef.: C, 71.60; H, 5.42;  $C_{34}H_{31}PSn$ , ber.: C, 69.28; H, 5.31 %.

Dibutyl-p-styrylzinn-di-tert-butylphosphin (Va): analog IIIa aus 4.9 g (13.3 mmol) Dibutyl-p-styrylzinnchlorid und 2.9 g (13.3 mmol) Trimethylsilyldi-tert-butylphosphin. Ausbeute: 6 g (94 % d. Th.) leicht gelbliche, nicht ohne Polymerisation zu destillierende Flüssigkeit. Analysen: Gef.: C, 59.56; H, 9.12;  $C_{24}H_{43}PSn$ , ber.: C, 59.88; H, 9.01 %.

1-Di-tert-butylphosphino-1-styryl-stannacyclohexan (VIa): analog IIIa aus 2.9 g (8.8 mmol) 1-Chlor-1-styryl-stannacyclohexan ~~stannacyclohexan~~ und 1.92 g (8.8 mmol) Trimethylsilyldi-tert-butylphosphin. Ausbeute: 3.5 g (91 % d. Th.) einer hochviskosen Flüssigkeit. Analysen: Gef.: C, 56.68; H, 8.02;  $C_{21}H_{35}PSn$ , ber.: C, 57.68; H, 8.07 %.

Triphenylstannyl-di-tert-butylphosphin-tricarbonylnickel (Ib): 2.67 g (5.4 mmol) Ia werden in ~~50 ml~~ 50 ml Pentan gelöst und bei 0°C mit 1.6 ml = 2.0 g (12 mmol) Nickeltriacarbonyl versetzt. Unter leichtem Unterdruck erwärmt man auf Zimmertemperatur und verfolgt die ent-

stehende Menge an CO mittels eines Gasometers. Nach Abspaltung der berechneten Menge CO wird dieses durch Überleiten von Argon ausgetrieben und das Lösungsmittel ~~abgezogen~~ sowie überschüssiges  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  im Vacuum abgezogen. Der Rückstand wird mehrmals aus Pentan oder Pentan/Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 2.7 g (78.5 % d. Th.) schwach rosafarbene Kristalle. Schmp.: 104 bis 105°C unter Zersetzung. Analysen: Gef.: C, 54.72; H, 5.23; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 604.  $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{NiO}_3\text{PSn}$ , ber.: C 54.58; H, 5.22 %; Mol-Masse, 637.7.

Triphenylstannyl-diphenylphosphin-tricarbonylnickel (IIb): analog Ib aus 3.37 g (6.3 mmol) IIa und 1.6 ml = 2.0 g (12 mmol)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Ausbeute: 1.7 g (40 % d. Th.) schwach rosa Kristalle. Schmp.: 103 - 104°C unter Zersetzung. Analysen: Gef.: C, 60.30; H, 4.11;  $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{NiO}_3\text{PSn}$ , ber.: C, 58.45; H, 3.72 %; . Die Kristalle enthalten Toluol, wie NMR-spektroskopisch festgestellt werden konnte, das nicht entfernt werden kann, ohne daß IIb polymerisiert.

Di-p-tolyl-p-styrylstannyl-di-tert-butylphosphin-tricarbonylnickel (IIb),  
Di-p-tolyl-p-styrylstannyl-diphenylphosphin-tricarbonylnickel (IVb), Dibutyl-  
p-styryl-di-tert-butylphosphin-tricarbonylnickel (Vb) und 1-Di-tert-butyl-  
phosphino-1-styryl-stannacyclohexan-tricarbonylnickel (VIb): analog Ib. Die Lösung der Liganden IIIa - VIa in Pentan muß jedoch auf -78°C abgekühlt werden. Nach Zugabe des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  wird auf Zimmertemperatur erwärmt. IVb darf nur bis 0°C erwärmt werden. IIIb und IVb entstehen als rosafarbene Kristalle, aber nur IIIb kann aus Pentan umkristallisiert werden.

Vb und VIb sind hellgelbe, stark viskose Flüssigkeiten. Die Rohausbeuten sind nahezu quantitativ. IIIb: Zers.-P.: 95°C (vorher schon beginnende Polymerisation). Analysen: Gef.: C, 58.90; H, 5.91;  $C_{33}H_{39}NiO_3PSn$ . ber.: C, 57.25; H, 5.68 %. IVb: Zers.-P.: 90°C (vorher schon beginnende Polymerisation). Analysen: Gef.: C, 61.80; H, 4.83;  $C_{37}H_{31}NiO_3PSn$ . ber.: C, 60.69; H, 4.27 %. Vb: Zers.-P.: 110°C (vorher schon beginnende Polymerisation), Analysen: Gef.: C, 50.97; H, 7.01;  $C_{27}H_{43}NiO_3PSn$ . ber.: C, 51.95; H, 6.95 %. VIb: Zers.-P.: 150°C (vorher schon beginnende Polymerisation), Analysen: gef.: C, 50.20; H, 6.52;  $C_{24}H_{35}NiO_3PSn$ , ber.: C, 49.69; H, 6.09 %.

#### Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (H.S.) und dem Office of Naval Research (J.J.Z) für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Wir danken ebenfalls der NATO Scientific Affairs ~~Division~~ Division für ein Stipendium. Die Untersuchungen wurden außerdem durch Sondermittel im Rahmen der Partnerschaft zwischen der Technischen Universität Berlin und der University of Oklahoma gefördert.

#### Literatur

1. F.R.Hartley, P.N Vezey, Advan.Organometal.Chem. 15 (1977)

2. H. Schumann, L. Rösch, H. Neumann und H. J. Kroth, Chem. Ber., 108 (1975) 1630.
3. H. Schumann, P. Schwabe und O. Stelzer, Chem. Ber., 102 (1969) 2900.
4. H. Schumann, G. Rodewald, U. Rodewald, J. L. Lefferts und J. J. Zuckerman, J. Organometal. Chem., im Druck.
5. H. Schumann, W. W. du Mont, H. J. Kroth, H. Neumann, P. J. Corvan und J. J. Zuckerman, J. Organometal. Chem., 121 (1976) 321.
6. H. Schumann, W. W. du Mont, B. Wöbke, P. J. Corvan und J. J. Zuckerman, J. Organometal. Chem. 128 (1977) 187.
7. J. Ensling, P. Gütlich und L. Rösch, Z. Naturforsch. 30b (1975) 850.
8. D. E. Fenton und J. J. Zuckerman, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 6226;  
T. P. Poeth, P. G. Harrison, T. V. Long II, B. R. Willeford und J. J. Zuckerman, Inorg. Chem. 10 (1971) 522.
9. M. E. Bishop und J. J. Zuckerman, Inorg. Chim. Acta 19 (1976) L1;

TABELLE I:  $\nu_{C=C}$  und  $\nu_{SnP}$  der Organozinnphosphine Ia - VIa <sup>a)</sup>  
in  $cm^{-1}$  (st = stark, m = mittel, s = schwach, in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Verbindung	$\nu_{C=C}$		$\nu_{SnP}$	
	IR	Raman	IR	Raman
Ia	-	-	385 m	370 (0)
IIa	-	-	350 s	354 (3)
IIIa	1630 m	1632 (4)	?	374 (2)
IVa	1625 m	1625 (7)	355 s	350 (3)
Va	1625 st	1630 (10)	390 s	375 (1)
VIa	1625 m	1628 (10)	335 m	371 (1)

<sup>a)</sup> Perkin-Elmer 325 in Nujol (Va und VIa), bzw. in KBr, Raman-Spektrometer Cary 82, Krypton-Laser 647,1 nm.

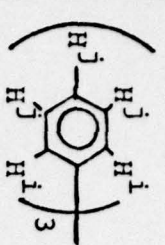
TABELLE II:  $\nu_{CO}$  der Komplexe Ib - VIb <sup>a)</sup> in  $cm^{-1}$

Verbindung	$\nu_{CO}$	IR in Pentan	
			Raman in Substanz
Ib	2060 st, 2045 st, 2056(0),		1985 st, 1950 s 1994(4), 1984(1), 1972(1)
IIb	2070 st, 2045 st, 2064(0),		1995 st 1997(2), 1989(2)
IIIb	2055 st, 2045 m, 2067(3),		1985 st, 1950 s 1998(5), 1993(3), 1982(8)
IVb	2065 st, 2045 m,		1995 st wegen Fluoreszenz der Probe nicht möglich
Vb	2060 st, 2045 s, 2062(2),		1985 st, 1950 s 1978(2)
VIb	2060 st, 2045 s, 2056(5),		1985 st, 1950 s 1976(8)

<sup>a)</sup> Perkin-Elmer 457 in Pentan, Raman-Spektrometer Cary 82 mit

TABELLE III: <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen Ia, Ib, IIA und IIB (Varian XL 100-15 (100 MHz), Bruker WH 270 (270 MHz), δ in ppm, J in Hz).

Ia		Ib		IIa		IIB	
δ	J <sub>3</sub> J <sub>2</sub>	δ	J <sub>3</sub> J <sub>2</sub>	δ	J <sub>2</sub>	δ	
H <sup>i</sup>	7.69m - 57	7.69m -	52	7.67m	58		
H <sup>i'</sup>	- -	- -	-	7.57m	-		7.47
H <sup>j</sup>	7.47m - -	7.36m -	-	7.45m	-		7.30
	7.30m			7.30m			
H <sup>j'</sup>	- -	- -	-	7.41m	-		
H <sup>n</sup>	1.30d 12 -	1.43d 14.3 -		-	-		
	1.23d 12 -	1.34d <sup>a)</sup> 14.3 -		-	-		
	1.21d 12 -	1.28d <sup>a)</sup> 14.0 -		-	-		



Ia, Ib: R" = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (H<sup>n</sup>) in CDCl<sub>3</sub>/TMS  
 IIA, IIB: R" = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (H<sup>i</sup>, H<sup>j</sup>) in CDCl<sub>3</sub>/TMS

J<sub>2</sub> = <sup>3</sup>J(HCCSn), J<sub>3</sub> = <sup>3</sup>J(HCCP); a) Die Signale haben nur sehr geringe Intensität

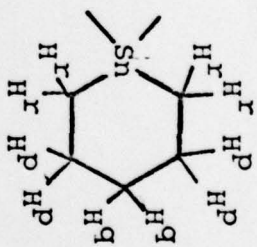
TABELLE IV: <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen IIA, IIB, IVA und IVb (Varian XL 100-15 (100 MHz), Bruker WH 270 (270 MHz), δ in ppm, J in Hz)

Tol <sub>2</sub> StySn-PR'' <sub>2</sub> -Ni(CO) <sub>3</sub>		Tol:		Sty:		IIVa, IIVb: R'' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (H <sup>i'</sup> , H <sup>j'</sup> )							
		CH <sub>3</sub>		H <sup>a</sup> , H <sup>b</sup> , H <sup>c</sup>		jeweils in CDCl <sub>3</sub> /TMS							
IIIA	δ	J <sub>1</sub>	J <sub>2</sub>	IIB	δ	J <sub>1</sub>	J <sub>3</sub>	J <sub>2</sub>	IVa a)	δ	J <sub>1</sub>	IVb c)	δ
H <sup>a</sup>	7.87d	7.5	44		7.65	8	-	45		7.63d	7.5		7.45m <sup>d</sup>
H <sup>b</sup>	7.28dd	7.5; 1.5	-		7.40d	8	-	-		7.23d	7.5		7.22m <sup>d</sup>
H <sup>c</sup>	6.56dd	18 ; 11	-		6.70dd	18; 11	-	-		6.66dd	18 ; 11		
H <sup>d</sup>	5.63dd	18 ; 1	-		5.79d	18	-	-		5.74d	18		
H <sup>e</sup>	5.07d	11	-		5.27d	11	-	-		5.22d	11		
H <sup>i'</sup>	-	-	-		-	-	-	-		7.55m			7.45m <sup>d</sup>
H <sup>j'</sup>	-	-	-		-	-	-	-		7.42m			7.22m <sup>d</sup>
H <sup>k</sup>	7.85d	7.5	44		7.56d	8	-	46		7.55d	7.5		
H <sup>l</sup>	7.09dd	7.5; 1.5	-		7.18d	8	-	-		7.08d	7.5		
H <sup>m</sup>	2.09s	-	-		2.35s	-	-	-		2.31s	-		
H <sup>n</sup>	1.38d	12	-		1.34 <sup>b</sup>	-	14.3	-		-	-		-
	1.37d	12	-										
	1.36d	12	-										
	1.18d	11.2	-										

J<sub>1</sub> = <sup>3</sup>J(HCCH), J<sub>2</sub> = <sup>3</sup>J(HCCSn), J<sub>3</sub> = <sup>3</sup>J(HCCP); a) Zersetzung während der Messung; b) Die Signalgruppen sind wegen zu geringer Intensität nicht aufgespalten; c) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -32°C; d) das Signal ist leicht gespalten.

TABELLE V:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen Va, Vb, VIa und VIb (Varian XL 100-15 (100 MHz), Bruker WH 270 (270 MHz),  $\delta$  in ppm, J in Hz)

Va, Vb:  $(\text{C}_4\text{H}_9^g)_2(\text{Sty})\text{Sn-P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{-Ni}(\text{CO})_3$  VIa, VIb:  $(\text{CH}_2)_3(\text{Sty})\text{Sn-P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{-Ni}(\text{CO})_3$  in  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$   
in  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$



	Va				Vb				VIa				VIb			
	$\delta$	$J_1$	$J_3$	$J_2$	$\delta$	$J_1$	$J_3$	$J_2$	$\delta$	$J_1$	$J_3$	$J_2$	$\delta$	$J_1$	$J_3$	$J_3$
$\text{H}^a$	7.63d	8	-	39	7.57d	8	-	42	7.57d	8	-	41	7.54d	8	-	42
$\text{H}^b$	7.30d	8	-	-	7.27d	8	-	-	7.35d	8	-	-	7.35d	8	-	-
$\text{H}^c$	6.59ddd	18; 11	-	-	6.53ddd	18; 11	-	-	6.67ddd	18; 11	-	-	6.67ddd	18; 11	-	-
$\text{H}^d$	5.64ddd	18; 1	-	-	5.61d	18	-	-	5.73ddd	18; 1	-	-	5.75add	18; 1	-	-
$\text{H}^e$	5.08ddd	11; 1	-	-	5.06ddd	11	-	-	5.18ddd	11; 1	-	-	5.21d	11	-	-
$\text{H}^g$	1.68m 1.41m 0.91ttr	7.5 7.5 7.5	-	-	1.61m 1.51m 1.35m 0.87ttr	7 7 7 7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{H}^n$	1.31d	-	11.5	-	1.18d 1.01d a)	-	14.0	-	1.27d	-	11	-	1.24d a)	-	14.0	-
$\text{H}^p$	1.17d	-	11.0	-	-	-	-	-	1.18	-	11	-	1.21d a)	-	13.5	-
$\text{H}^q$	-	-	-	-	-	-	-	-	2.06 <sup>b)</sup>	-	-	-	2.15 <sup>b)</sup>	-	-	-
$\text{H}^r$	-	-	-	-	-	-	-	-	1.61 <sup>b)</sup>	-	-	-	1.61 <sup>b)</sup>	-	-	-
$\text{H}^x$	-	-	-	-	-	-	-	-	1.44 <sup>b)</sup>	-	-	-	1.43 <sup>b)</sup>	-	-	-

$J_1 = {}^3J(\text{HCCH})$ ,  $J_2 = {}^3J(\text{HCCSn})$ ,  $J_3 = {}^3J(\text{HCCH})$ ; a) Die Signale haben nur sehr geringe Intensität;  
b) Signale sehr schwach und nicht aufgespalten.

TABELLE VI:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Daten der Verbindungen Ia - VIA und Ib - VIb (Bruker SXP 4-100 (40.481 MHz für  $^{31}\text{P}$  und 37.272 MHz für  $^{119}\text{Sn}$ )  $\delta$  in ppm gegen 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bzw.  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ ,  $J$  in Hz).

	$\delta^{31}\text{P}$	$J_4$	$J_5$	$J_5 - J_4$	$\delta^{119}\text{Sn}$	$J_6$	$J_6 - J_5$
Ia	29.4	871.6	913.1	41.5	- 133.2	911.1	- 2.0
Ib	55.0	224	235	11	- 143.8	238.2	3.2
IIa	- 56.2	682.4	716.2	33.8	- 121.8	726.5	10.3
IIb	- 25.7	140	155	15	- 146.8	157.8	2.8
IIIa	28.7		885.4				
	27.8		885.4				
	27.0		886.7				
	26.3		887.0				
IIIB	54.0		226.0				
	53.3		223.6				
	52.5		223.6				
	51.9		194.2				
IVA	- 58.0	673.6	703.0	29.4			
Va	23.8	835.4	873.6	38.2	- 71.7	830.0	- 43.6
Vb	43.6	279.4	291.2	11.8	- 73.9	317.4	26.2
VIA	25.3	843.8	884.9	41.1	- 106.3	893.3	8.4
VIb	42.7	259.6	278.3	18.7	- 100.5	268.6	- 9.7

$J_4 = {}^1J(^{31}\text{P}^{117}\text{Sn})$ ,  $J_5 = {}^1J(^{31}\text{P}^{119}\text{Sn})$  aus dem  $^{31}\text{P}$ -Spektrum,  $J_6 = {}^1J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})$  aus dem  $^{119}\text{Sn}$ -Spektrum.

TABELLE VII:  $^{119m}\text{Sn}$ -Mössbauer-Daten von Styrylzinn(IV)-diorganophosphinen und ihren Tricarbonylnickel-Komplexen bei 77K<sup>a)</sup>.

Verbindung		I.S. [mm/s]	Q.S. [mm/s]	$\Gamma$ [mm/s]	Literatur
$\text{Sn}(\text{Sty})_4$		1.18	0	1.62	4
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Sty})\text{SnCl}$	V	$1.42 \pm 0.02$	$3.30 \pm 0.04$	$1.66 \pm 0.02$	4
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Sty})\text{SnCl}$	III	$1.21 \pm 0.02$	$2.78 \pm 0.04$	$1.11 \pm 0.02$	4
$[(\text{CH}_2)_5](\text{Sty})\text{SnCl}$	VI	$1.46 \pm 0.02$	$3.58 \pm 0.04$	$1.20 \pm 0.02$	4
$(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_2$		$1.34 \pm 0.06$	$0.86 \pm 0.12$	$0.86 \pm 0.06$ $1.12 \pm 0.06$	5
$(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-C}_4\text{H}_9)_2$		$1.36 \pm 0.06$	-	$1.16 \pm 0.06$ $1.23 \pm 0.06$	5
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	IIa	$1.40 \pm 0.02$	0	$1.58 \pm 0.02$	diese Arbeit
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	Ia	$1.42 \pm 0.02$	0	$1.40 \pm 0.02$	diese Arbeit
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{Sty})\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	Va	$1.33 \pm 0.02$	0	$1.48 \pm 0.02$	diese Arbeit <sup>b)</sup>
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Sty})\text{SnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	IVa	$1.24 \pm 0.02$	0	$1.98 \pm 0.02$	diese Arbeit <sup>b)</sup>
$[(\text{CH}_2)_5](\text{Sty})\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	VIa	$1.36 \pm 0.02$	0	$1.18 \pm 0.02$	diese Arbeit
$(\text{CH}_3)_2\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-C}_4\text{H}_9)_2$		$1.47 \pm 0.06$	0	$1.38 \pm 0.06$	6
$(\text{CH}_3)_2\text{ClSnP}(\underline{\text{t}}\text{-C}_4\text{H}_9)_2$		$1.42 \pm 0.06$	$2.41 \pm 0.12$	$1.31 \pm 0.06$ $1.28 \pm 0.06$	6
$(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-C}_4\text{H}_9)_2$		$1.39 \pm 0.06$	$0.97 \pm 0.12$	$1.16 \pm 0.06$ $1.23 \pm 0.06$	5
$\text{Ni}(\text{CO})_3$					
$(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-C}_4\text{H}_9)_2$		1.37	1.21		7
$\text{Fe}(\text{CO})_4$					
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	IIb	$1.37 \pm 0.02$	$0.93 \pm 0.04$	$1.06 \pm 0.02$ $1.31 \pm 0.02$	diese Arbeit
$\text{Ni}(\text{CO})_3$					
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{Sty})\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	Vb	$1.45 \pm 0.02$	$0.72 \pm 0.04$	$1.52 \pm 0.02$ <sup>c)</sup>	diese Arbeit
$\text{Ni}(\text{CO})_3$					
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Sty})\text{SnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	IVb	$1.45 \pm 0.02$	$0.79 \pm 0.04$	$0.86 \pm 0.02$ $1.58 \pm 0.02$	diese Arbeit
$\text{Ni}(\text{CO})_3$					
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Sty})\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	IIIb	$1.29 \pm 0.02$	0	$1.73 \pm 0.02$	diese Arbeit
$\text{Ni}(\text{CO})_3$					
$[(\text{CH}_2)_5](\text{Sty})\text{SnP}(\underline{\text{t}}\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	VIb	$1.33 \pm 0.02$	0	$2.10 \pm 0.02$	diese Arbeit

a) gemessen gegen eine  $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$ -Quelle (New England Nuclear Corp.), die auch als Standard in einem Ranger Engineering Mössbauer Spectrometer benutzt wurde.

b) in  $\text{C}_6\text{D}_6$

c) die Halbwertsbreiten wurden als gleich vorausgesetzt, um das Signal als Dublett interpretieren zu können.