

HERBERT SCHUMANN, HARTMUT KÖPF und MAX SCHMIDT

Über Organozinnerivate des Triphenylphosphins

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 9. März 1964)

Phenylchlorphosphine $(C_6H_5)_{3-n}PCl_n$ bzw. PCl_3 reagieren unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß mit Lithiumtriphenylstannan in Tetrahydrofuran unter Bildung der Organozinnphosphine $(C_6H_5)_3SnP(C_6H_5)_2$, $[(C_6H_5)_3Sn]_2PC_6H_5$, $[(C_6H_5)_3Sn]_3P$, $[(C_6H_5)_2SnPC_6H_5]_3$ und $[(C_6H_5)_2SnPSn(C_6H_5)_3]_3$. Sie werden leicht zu den entsprechenden Organozinnphosphonaten bzw. -phosphaten oxydiert bzw. von kochender Natronlauge in charakteristische Bruchstücke gespalten.

Vor kurzem haben wir über die Darstellung einer Reihe neuartiger Organozinnphosphine berichtet¹⁾. Durch Reaktion von Organochlorstannanen bzw. $SnCl_4$ mit Diphenylphosphin gelang es dabei, um ein Zinnatom 1, 2, 3 oder 4 Diphenylphosphineinheiten zu gruppieren.

Im folgenden soll über die Darstellung von Organozinnphosphinen berichtet werden, in denen an ein Phosphoratom 1, 2 oder 3 Triphenylzinngruppen gebunden sind.

Während sich zur Synthese der früher beschriebenen Organozinnphosphine am besten die Chlorwasserstoffabspaltung durch Triäthylamin aus Organozinnchloriden und Diphenylphosphin eignete (1), sollte die Umsetzung von Triphenylzinnlithium mit Phenylchlorphosphinen bzw. PCl_3 (2) zu den Produkten I, II und IV führen.



Wir fanden, daß diese Verbindungen gut darstellbar sind, wenn man Triphenylzinnlithium²⁾, gelöst in Tetrahydrofuran, langsam unter gutem Rühren in eine Lösung des Phenylchlorphosphins bzw. von PCl_3 eintropft. Wegen der extremen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der neuen Verbindungen muß in trockener Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden.

Nach (3) erhält man in guten Ausbeuten das bereits auf anderem Wege¹⁾ von uns erhaltene Triphenylzinn-diphenylphosphin (I).

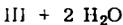
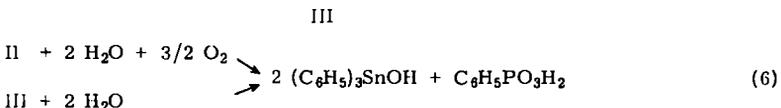
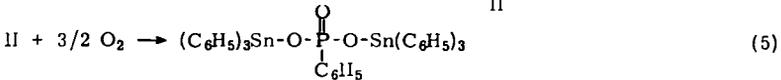
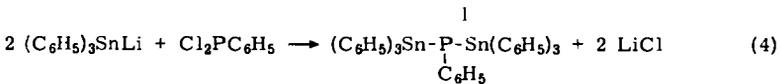
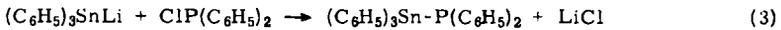
Phenylchlorphosphin reagiert analog nach (4) in guten Ausbeuten unter Bildung von Bis(triphenylzinn)-phenylphosphin (II). Die farblosen Kristalle sind in Benzol gut löslich. II wird von äthanolischer Wasserstoffperoxid-Lösung sofort zu Bis(triphenylzinn)-benzolphosphonat (III) oxydiert (5).

Kochende Natronlauge spaltet III (ein farbloses, wasserunlösliches Pulver) ebenso wie II bei Luftzutritt in Triphenylzinnhydroxid und Benzolphosphonsäure (6).

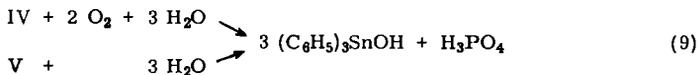
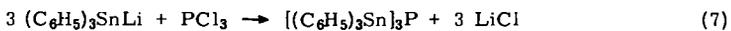
Aus Triphenylzinnlithium und Phosphortrichlorid erhält man in Tetrahydrofuran nach (7) Tris(triphenylzinn)-phosphin (IV) in farblosen, benzollöslichen Kristallen. Es wird von äthanolischer Wasserstoffperoxid-Lösung rasch zu Tris(triphenylzinn)-phosphat (V) oxydiert (8).

¹⁾ H. SCHUMANN, H. KÖPF und M. SCHMIDT, J. Organometal. Chem., im Druck.

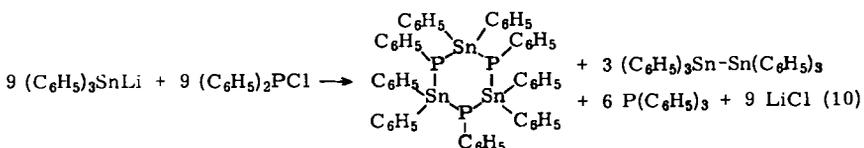
²⁾ H. SCHUMANN, K. F. THOM und M. SCHMIDT, J. Organometal. Chem. 1, 167 [1963].



V, ein farbloses Pulver, das sich, ohne vorher zu schmelzen, oberhalb von 290° zersetzt, wird von kochender Natronlauge ebenso wie IV bei Luftzutritt in Triphenylzinnhydroxid und Phosphorsäure gespalten (9).



Keht man dieses Darstellungsverfahren um, d. h. tropft man Diphenylchlorphosphin in Triphenylzinnlithium, gelöst in Tetrahydrofuran, bis zu dessen vollständiger Entfärbung, so gelingt es nicht, I zu isolieren. Die kürzlich getroffene Feststellung von H. SCHINDLBAUER und D. HAMMER³⁾, nach der die Synthese einer „rein aromatischen Phosphor-zinnverbindung“ (z. B. I) nicht gelingt, deuten wir so, daß die Autoren wohl ähnliche Versuchsbedingungen eingehalten haben (also die für die Darstellung von I notwendige Reihenfolge umgekehrt haben); jedoch konnten sie das nicht oxydierte, ringförmige, trimere Diphenylzinn-phenylphosphin (VI) nicht isolieren, das



VI

man nach einer bisher noch nicht geklärten Reaktion dabei neben Triphenylphosphin, Hexaphenyldistannan und Lithiumchlorid erhält (10).

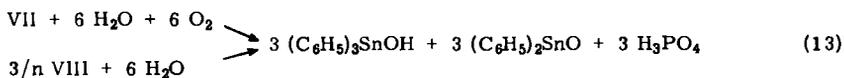
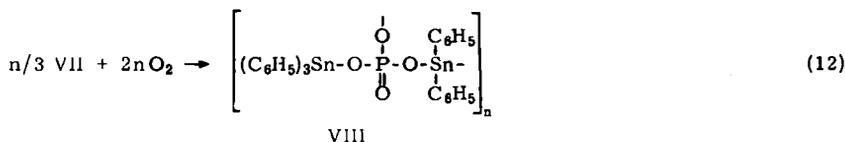
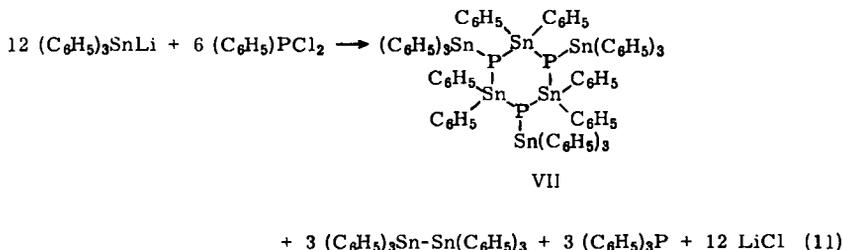
VI, das wir bereits durch Hochtemperaturreaktion aus Zinntetraphenyl und Phosphor erhalten haben⁴⁾, ist vermutlich durch Spaltung von primär entstandenem I mit

³⁾ Mh. Chem. 94, 644 [1963].

⁴⁾ H. SCHUMANN, H. KÖPF und M. SCHMIDT, Chem. Ber. 97, 1458 [1964].

überschüssigem Triphenylzinnlithium gebildet worden. Phenylchlorphosphin reagiert beim Zutropfen von Triphenylzinnlithium in Tetrahydrofuran nach Gl. (11) zu ringförmigem, trimerem Triphenylzinn-(diphenylzinnphosphin) (VII), Hexaphenyldistannan, Triphenylphosphin und Lithiumchlorid. VII ist ein farbloses, benzol-lösliches Kristallpulver und wird von äthanol. Wasserstoffperoxid-Lösung rasch zu wohl polymerem Triphenylzinn-diphenylzinn-phosphat (VIII), einem farblosen, unlöslichen Pulver, oxydiert (12).

VIII wird von kochender Natronlauge ebenso wie VII bei Luftzutritt in Diphenylzinnoxid, Triphenylzinnhydroxid und Phosphorsäure gespalten (13).



VII entsteht ebenfalls beim Eintropfen von PCl_3 in Triphenylzinnlithium neben Lithiumchlorid, Hexaphenyldistannan, Triphenylphosphin und polymeren Organozinnphosphinen in ungeklärter Reaktion.

Über die IR-Spektren der neuen Verbindungen im Bereich von 250–4000/cm wird zusammenfassend an anderer Stelle berichtet.

Die analytische Bestimmung von Zinn und Phosphor nach den üblichen Methoden bereitet in zinnorganischen Phosphorverbindungen ungewöhnliche Schwierigkeiten. Phosphor ließ sich schließlich nach Aufschluß mit Na_2O_2 photometrisch als Molybdänblau bestimmen. Der Zinngehalt wurde durch Röntgen-Emissionsspektalanalyse in benzolischer Lösung ermittelt. (Bei den benzolunlöslichen Oxydationsprodukten III, V und VIII konnte der Zinngehalt nach diesem Verfahren noch nicht exakt bestimmt werden — Untersuchungen darüber sind im Gang.)⁵⁾

Den Herren Prof. C. MAHR, Dr. H. KLAMBERG und Dipl.-Chem. G. STORK sind wir für die Bestimmung der Sn- und P-Werte zu großem Dank verpflichtet. Die Untersuchungen wurden finanziell vom FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie durch kostenlose Überlassung von Triphenylchlorstannan von der FARBERWERKE HOECHST AG, Werk Gendorf, unterstützt. Fräulein Th. ÖSTERMANN danken wir für experimentelle Mitarbeit.

⁵⁾ C. MAHR, H. KLAMBERG, G. STORK, noch unveröffentlicht.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung der Organozinnphosphine I, II und IV

Tab. 1 gibt einen Überblick über die eingesetzten Mengen an Triphenylzinnlithium und Phosphorverbindung, sowie über Ausbb. und Schmp. der erhaltenen Produkte. In einem 250-ccm-Dreihalskolben wird die *Phosphorverbindung* in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran gelöst. Man leitet trockenen Stickstoff durch die Lösung und tropft langsam unter magnetischem Rühren die angegebene Menge *Triphenylzinnlithium*-Lösung zu. (Triphenylzinnlithium stellten wir aus Triphenylchlorstannan und Lithium in Tetrahydrofuran dar²⁾. Die so erhaltenen Lösungen werden zur Gehaltsbestimmung nach der Hydrolyse mit $n/10$ HCl gegen Methylrot titriert.) Unter Selbsterwärmung tritt spontan Reaktion ein. Wenig Lithiumchlorid fällt aus. Um das gesamte LiCl zu entfernen, wird nach 3stdg. Rühren das Lösungsmittel völlig abdestilliert und durch über Natrium getrocknetes, mit Stickstoff gesättigtes Benzol ersetzt. Die *Organozinnphosphine* lösen sich, während das LiCl über eine Umkehrfritte abgesaugt wird. Aus den leicht gelblichen Lösungen wird das Benzol i. Hochvak. abgezogen. Das resultierende gelbliche Öl wird mit getrocknetem Pentan versetzt und bis zur Bildung farbloser Kristalle angerieben, die in der Umkehrfritte abgesaugt und mehrmals mit getrocknetem Pentan nachgewaschen werden.

$C_{30}H_{25}PSn$ (I) (535.2)	Ber. C 67.69 H 4.66 P 5.72 Sn 21.93 Gef. C 67.42 H 4.78 P 5.30 Sn 21.87 Mol.-Gew. 516.8 (kryoskop. in Benzol)
$C_{42}H_{35}PSn_2$ (II) (808.1)	Ber. C 62.43 H 4.37 P 3.83 Sn 29.37 Gef. C 63.15 H 4.51 P 3.87 Sn 28.50 Mol.-Gew. 834.0 (kryoskop. in Benzol)
$C_{54}H_{45}PSn_3$ (IV) (1081.0)	Ber. C 60.00 H 4.20 P 2.86 Sn 32.94 Gef. C 61.09 H 4.50 P 2.56 Sn 33.40 Mol.-Gew. 1052.4 (kryoskop. in Benzol)

Tab. 1. Darstellung der Organozinnphosphine

Phosphor- verbindung	g (mMol)	$(C_6H_5)_3SnLi$ mMol (in ccm THF)	Organozinn- phosphin	Ausb. g (%)	Schmp.
$(C_6H_5)_2PCl$	2.2 (10)	10 (50)	I	3.2 (59.8)	127–130°
$C_6H_5PCl_2$	1.5 (8.5)	17 (50)	II	2.8 (40.7)	146–150°
PCl_3	1.4 (10)	30 (90)	IV	2.0 (18.5)	197–201°
$(C_6H_5)_2PCl$	3.5 (16)	16 (50)	VI	0.8 (39.0)	55–60°
$C_6H_5PCl_2$	2.9 (16)	32 (100)	VII	2.8 (53.0)	98–101°
PCl_3	2.2 (16)	48 (150)	VII	3.5 (44.5)	98–101°

2. Darstellung der Organozinnphosphine VI und VII

Die Daten zur Darstellung von VI und VII sind ebenfalls aus Tab. 1 zu ersehen. Zu einer Lösung von *Triphenylzinnlithium* in Tetrahydrofuran in einem 500-ccm-Dreihalskolben läßt man bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren in Stickstoffatmosphäre *Diphenylchlorphosphin* bzw. *Phenyldichlorphosphin* bzw. PCl_3 , in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran gelöst, tropfen, bis plötzlich Entfärbung eintritt. Nach Abziehen des Tetrahydrofurans, Aufnehmen in Benzol und Absaugen durch eine Umkehrfritte läßt sich aus dem Rückstand mit Wasser Lithiumchlorid extrahieren. Der wasserunlösliche Rest ist Hexaphenyldistannan (Schmp. 228 bis 230°). Die benzol. Lösung ergibt nach Abziehen des Benzols an der Ölpumpe ein zähes Öl,

das sich mit Pentan unter Stickstoff zu gelblichen Kristallen anreiben läßt. Sie werden über eine Umkehrfritte abgesaugt und wiederholt mit Pentan gewaschen. Aus dem Pentan kristallisiert Triphenylphosphin (Schmp. 79–81°).

$C_{54}H_{45}P_3Sn_3$ (VI) (1143.0) Ber. C 56.75 H 3.97 P 8.13 Sn 31.15
Gef. C 56.82 H 4.03 P 7.84 Sn 30.90
Mol.-Gew. 1097.2 (kryoskop. in Benzol)

$C_{90}H_{75}P_3Sn_6$ (VII) (1961.7) Ber. C 55.11 H 3.85 P 4.74 Sn 36.30
Gef. C 55.31 H 3.93 P 4.68 Sn 36.10
Mol.-Gew. 1845.0 (kryoskop. in Benzol)

3. Darstellung der Organozinnphosphor-Verbindungen III, V und VIII

0.5 g *Organozinnphosphin* werden zu einer Mischung aus 20 ccm Äthanol und 10 ccm 30-proz. *Wasserstoffperoxid* gegeben. Es tritt augenblicklich heftige Reaktion ein unter Ausfallen eines farblosen Niederschlages, der abgesaugt und wiederholt mit Äthanol gewaschen wird. Ausb. jeweils quantitativ (Tab. 2).

Die Molgewichte wurden wegen der Unlöslichkeit der Verbindungen nicht bestimmt.

Tab. 2. Aus Organozinnphosphinen gewonnene Organozinnphosphonate bzw. -phosphate

Organozinnphosphin	Organozinnphosphonat bzw. -phosphat	Schmp.	Analyse			
			C	H	P	
II	$C_{42}H_{35}O_3PSn_2$ (III) (856.1)	225–230°	Ber.	58.93	4.12	3.62
			Gef.	57.91	3.94	3.44
IV	$C_{54}H_{45}O_4PSn_3$ (V) (1145.0)	290° (Zers.)	Ber.	56.64	3.96	2.71
			Gef.	57.54	3.76	2.82
VII	$(C_{30}H_{25}O_4PSn_2)_n$ (VIII) (717.9) _n	144–150°	Ber.	50.20	3.51	4.32
			Gef.	50.05	3.44	4.18

4. Alkalische Spaltung der Organozinnphosphine und Organozinnphosphonate bzw. -phosphate

Tab. 3 gibt einen Überblick über die bei der alkalischen Spaltung entstandenen Bruchstücke. Zur Spaltung von Organozinnphosphinen und -phosphonaten bzw. -phosphaten wird die gleiche Versuchsanordnung verwendet. Man versetzt 0.5 g der *Zinnphosphorverbindung* mit 30 ccm Äthanol, gibt einige *NaOH*-Plättchen hinzu und kocht unter Luftzutritt 2 Stdn. unter Rückfluß. *Triphenylzinnhydroxid* und *Diphenylzinnoxid* fallen aus, werden abgesaugt und identifiziert. Aus dem Filtrat wird der Alkohol verkocht. Nach Ansäuern mit einigen Tropfen konz. Salzsäure kristallisiert *Benzolphosphonsäure* in farblosen Nadeln. *Phosphat* kann man mit Zirkonylchlorid nachweisen.

Tab. 3. Alkalische Spaltung der Organozinnphosphine und -phosphonate bzw. -phosphate

Ausgangsmaterial	Organozinnverbindung	Identifizierung	Organo-phosphorverbindung	Identifizierung
II oder III	$(C_6H_5)_3SnOH$	Schmp. 118°	$C_6H_5P(O)(OH)_2$	Schmp. 157–160°
IV oder V	$(C_6H_5)_3SnOH$	Schmp. 118°	H_3PO_4	$ZrOCl_2$
VII oder VIII	$(C_6H_5)_3SnOH$	Schmp. 118°	H_3PO_4	$ZrOCl_2$
	$[(C_6H_5)_2SnO]_n$ (288.9) _n	Ber. C 49.90 H 3.49 Gef. C 50.23 H 3.44		