

Herbert Schumann und Peter Jutzi

Spaltung von Organozinn-phosphinen durch polare ungesättigte Verbindungen¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 28. Juni 1967)

Triphenylzinn-diphenylphosphin (1) reagiert mit CS₂, COS, CSCl₂, CS(NH₂)₂, C₆H₅NCO und C₆H₅NCS unter Spaltung der Zinn-Phosphor-Bindung und Bildung organozinn- und organophosphor-substituierter Thioameisensäure-Derivate bzw. Carbamate.

In den letzten Jahren wurden von uns systematische und übersichtliche Synthesewege beschrieben, mit deren Hilfe Verbindungen mit kovalenten Zinn-Phosphor-Bindungen einfach darzustellen sind²⁾. Für diese Organozinn-phosphine wird eine Beteiligung von (p→d)π-Mehrfachbindungsanteilen zusätzlich zur kovalenten Zinn-Phosphor-Bindung diskutiert^{3–5)}. Diese Annahme stützt sich vor allem auf spektroskopische Untersuchungen⁵⁾, sowie auf verschiedene Reaktionen von Organozinn-phosphinen mit Sauerstoff, Schwefel, Methyljodid und Phenylazid^{6,7)}.

In Fortführung dieser Arbeiten über die Reaktionsfähigkeit der kovalenten Zinn-Phosphor-Bindung untersuchten wir nun das Verhalten von Organozinn-phosphinen gegenüber polaren ungesättigten Verbindungen.

Breederveld konnte schon 1960 mit Schwefelkohlenstoff und Kohlendioxid die Si-N-Bindung in Silylaminen spalten⁸⁾. Er erhielt hierbei Silylthiocarbamate bzw. Silylcarbamate. Über ähnliche Aminosilylierungsreaktionen mit Harnstoff, Phenylisocyanat, Keten und vielen anderen 1,2-dipolaren Reagentien berichteten auch Oertel⁹⁾, Fink¹⁰⁾ und Limburg¹¹⁾. Gleichzeitig mit uns bearbeitete Lappert die Spaltung der Sn-N-Bindung in Organozinn-aminen mit Schwefelkohlenstoff und ähnlich gebauten Verbindungen^{12,13)}.

1) Vorl. Mittel.: H. Schumann, P. Jutzi und M. Schmidt, *Angew. Chem.* **77**, 812 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 787 (1965).

2) H. Schumann und M. Schmidt, *Angew. Chem.* **77**, 1049 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 1007 (1965).

3) H. Schumann, *Habilitationsschrift*, Univ. Würzburg 1967.

4) J. G. M. Campell, G. W. A. Fowles und L. A. Nixon, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 1389.

5) G. Engelhardt, P. Reich und H. Schumann, *Z. Naturforsch.* **22b**, 352 (1967).

6) H. Schumann, P. Jutzi, A. Roth, P. Schwabe und E. Schauer, *J. organometal. Chem.* **10**, 71 (1967).

7) H. Schumann und A. Roth, *J. organometal. Chem.*, im Druck.

8) H. Breederveld, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **79**, 1126 (1960); **81**, 276 (1962).

9) G. Oertel, H. Malz und H. Holtschmidt, *Chem. Ber.* **97**, 891 (1964).

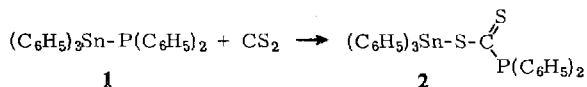
10) W. Fink, *Chem. Ber.* **97**, 1424, 1433 (1964).

11) W. W. Limburg und H. W. Post, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **87**, 430 (1962).

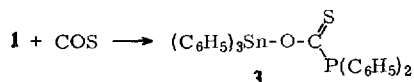
12) K. Jones und M. F. Lappert, *Proc. chem. Soc. [London]* **1962**, 358.

13) T. A. George, K. Jones und M. F. Lappert, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 2157.

Ein analoges Verhalten konnten wir für die Organozinn-phosphine beobachten und besonders am Beispiel des Triphenylzinn-diphenylphosphins (**1**) näher studieren. **1** löst sich in Schwefelkohlenstoff mit leuchtend roter Farbe. Erhitzt man diese Lösung einige Stunden unter Rückfluß, so bildet sich Triphenylstannyl-diphenylphosphinodithioformiat (**2**), das in gelben Kristallen isoliert werden kann:

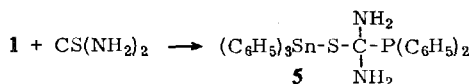
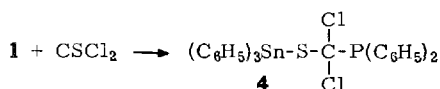


Bei der Umsetzung von **1** mit flüssigem Kohlenoxysulfid bei -55° tritt keine Reaktion ein. Auch Einleiten von COS in eine benzolische Lösung des Zinnphosphins bei Raumtemperatur und bei 80° führt nicht zur Spaltung der Zinn-Phosphor-Bindung. Erst bei der Umsetzung im Einschlußrohr bei 100° ist aus der benzolischen Lösung *O*-Triphenylstannyl-diphenylphosphinothioformiat (**3**) isolierbar.

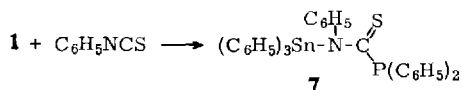
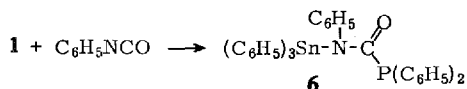


Mit Kohlendioxid war weder durch Einleiten des Gases in eine benzolische Lösung von **1**, noch durch Umsetzung der Komponenten im Einschlußrohr eine Reaktion zu erreichen. Oberhalb 120° zersetzte sich **1** im Einschlußrohr unter Bildung legierungsartiger Zinnphosphide.

Reines Thiophosgen reagiert sehr heftig mit einer konzentrierten benzolischen Lösung von **1** zu polymeren Produkten, deren Struktur nicht näher untersucht wurde. In stark verdünnten Lösungen gelingt es dagegen, Dichlor-triphenylstannylmercaptodiphenylphosphino-methan (**4**) zu gewinnen. Völlig analog, nur wesentlich langsamer verläuft die Spaltung von **1** mit Thioharnstoff, die erst nach mehrtägigem Rückflußkochen in Benzol zu 22% Diamino-triphenylstannylmercaptodiphenylphosphino-methan (**5**) führt.



Auch Phenylisocyanat und Phenylisothiocyanat spalten die Zinn-Phosphor-Bindung in **1**. Man erhält nach längerem Rückflußkochen in Benzol [Phenyl-triphenylstannyl-carbamoyl]-diphenylphosphin (**6**) bzw. [Phenyl-triphenylstannyl-thio-



carbamoyl]-diphenylphosphin (7) in guten Ausbeuten in gelben Kristallen, die als Zinnaminderivate erstaunlich beständig gegenüber Luftsauerstoff und Wasser sind.

Zinn-tetrakis-diphenylphosphin reagiert mit Schwefelkohlenstoff und Phenylisocyanat ebenfalls unter Spaltung von Zinn-Phosphor-Bindungen¹⁴⁾. Tris-triphenylzinn-phosphin ist dagegen diesen Spaltungsreaktionen nicht zugänglich. Auch nach mehrtägigem Rückflußkochen in den entsprechenden Lösungsmitteln ließ sich nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewinnen. Beim längeren Erhitzen im Einschlußrohr wird aus Tris-triphenylzinn-phosphin Hexaphenyldistann abgespalten, ohne daß es vorher zur Ausbildung von Einschleibungsverbindungen kommt. Die bei der Spaltung von Zinn-tetrakis-diphenylphosphin gewonnenen Reaktionsprodukte sind uneinheitlicher, größtenteils polymerer Natur und wurden nicht näher untersucht.

Die neuen Verbindungen 2–7, die sich ausnahmslos leicht und monomer in Benzol lösen, erhält man durch Einengen der benzolischen Lösungen und Anreiben der erhaltenen Öle mit Pentan. Nicht umgesetztes 1 muß vorher durch Einleiten von Luft in die Reaktionslösungen zu unlöslichem Triphenylzinn-diphenylphosphinat oxydiert und durch Filtration entfernt werden. Alle Verbindungen sind gegen Sauerstoff und Wasser beständig.

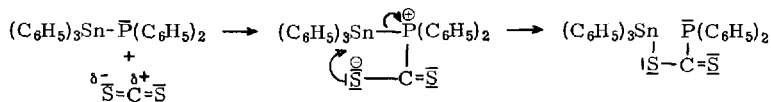
Die Infrarot-Spektren der neuen Verbindungen sind sehr bandenreich und auf Grund des komplizierten Aufbaus der Moleküle nur unter großen Schwierigkeiten zuzuordnen¹⁴⁾. Neben den teilweise substituenten-abhängigen und -unabhängigen Schwingungen der Phenylkerne konnten wir bei 2 die Bande der C=S-Valenzschwingung bei 1125/cm und die der $\nu_{\text{Sn-S}}$ bei 349/cm finden. Das Fehlen einer starken Bande im Bereich der $\nu_{\text{C=O}}$ im Spektrum von 3 deutet darauf hin, daß 1 von COS unter Bildung eines O-Stannylesters gespalten wurde. In Übereinstimmung mit dieser Annahme erscheinen im IR-Spektrum von 3 sowohl die für die angeführte Struktur geforderte $\nu_{\text{C=S}}$ bei 1130/cm, als auch die $\nu_{\text{Sn-O}}$ bei 541/cm. In den Spektren von 4 und 5 können neben den Phenylschwingungen mit Sicherheit nur die Valenzschwingungen $\nu_{\text{Sn-S}}$ bei 351 bzw. 352/cm zugeordnet werden. 6 und 7 zeigen bei 1650 und 1158/cm die den $\nu_{\text{C=O}}$ bzw. $\nu_{\text{C=S}}$ zugehörigen starken Banden. Die erwarteten Sn-N-Valenzschwingungen konnten dagegen nicht mit Sicherheit zugeordnet werden. Da aber im Bereich der $\nu_{\text{P-N}}$ zwischen 820 und 680/cm¹⁵⁾ nur die eindeutig zuzuordnenden Banden der $\gamma_{\text{C-H}}$ -Schwingungen der Phenylkerne beobachtet werden können, kann die angegebene Struktur dieser Verbindungen als gesichert gelten.

Für die beschriebenen Spaltungsreaktionen der kovalenten Zinn-Phosphor-Bindung mit 1,2-dipolaren Reagentien diskutieren wir einen ionischen Ablauf. Ein radikalischer Verlauf kann ausgeschlossen werden, da eine Zugabe von Radikalfängern, wie Triphenylphenoxy, auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute keinen Einfluß ausübt¹⁴⁾. Der erste Schritt dieser Spaltungsreaktionen dürfte beispielsweise für den Fall der Reaktion von 1 mit CS₂ ein nucleophiler Angriff des Phosphors am positivierten Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffs sein. Nach Ausbildung der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung entsteht über einen Vierzentren-

¹⁴⁾ P. Jutzi, Dissertat., Univ. Marburg 1965.

¹⁵⁾ C. N. R. Rao, „Chemical Applications of Infrared Spectroscopy“, Academic Press, New York 1963.

Übergangszustand eine sehr stabile Zinn-Schwefel-Bindung unter Rückbildung des „freien“ Elektronenpaares am Phosphor.



Den gleichen Vierzentren-Mechanismus diskutierten *George, Jones* und *Lappert*¹³⁾ für die Aminostannylierung von polaren Doppelbindungen im Gegensatz zu einem ionischen Kettenmechanismus bei der Aminosilylierung⁸⁾.

Für diese Auffassung spricht auch die Tatsache, daß wohl Zinn-tetrakis-diphenylphosphin mit CS₂ und Phenylisocyanat im gleichen Sinne reagiert, während Tris-triphenylzinn-phosphin selbst bei längerem Erhitzen im Einschlußrohr nicht angegriffen wird. Während Zinn-tetrakis-diphenylphosphin mit vier „freien“ Elektronenpaaren an vier Phosphoratomen, die gemeinsam nur Bindungen zu einem einzigen Zinnatom verstärken, diesen Reaktionen zugänglich ist, wird der elektrophile Angriff dieser 1.2-Dipole an Tris-triphenylzinn-phosphin nicht mehr ermöglicht. Das „freie“ Elektronenpaar des einzigen Phosphoratoms kann mit drei Zinnatomen in (p→d) π -Wechselwirkung treten.

Die Reaktivität der verschiedenen polaren Spaltungsreagentien hängt sehr von ihrer Fähigkeit ab, die für einen elektrophilen Angriff nötige polare Grenzform auszubilden. In der Polarisationsfähigkeit ist eine Abnahme von CS₂ über COCl₂, COS zum Thioharnstoff hin festzustellen. In der gleichen Reihenfolge nimmt auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Spaltungsreaktion der Zinn-Phosphor-Bindung ab, was aus den unterschiedlichen Reaktionszeiten und Ausbeuten klar ersichtlich ist.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. *Max Schmidt* für die Förderung dieser Arbeit. Der *Farbwerke Hoechst AG*, Werk Gendorf, danken wir für die kostenlose Überlassung von Triphenylzinnchlorid, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gelegenheit zur Benutzung eines Infrarot-Spektrophotometers. Für die analytische Bestimmung von Zinn schulden wir Herrn Prof. Dr. *C. Mahr* und Herrn Dr. *G. Storck* vom Chemischen Institut der Universität Marburg besonderen Dank.

Beschreibung der Versuche

In einem 100-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Stickstoffhahn gibt man unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren zu einer Lösung der in der Tab. aufgeführten *Organozinnphosphine* in 30 ccm absol. Benzol tropfenweise die angegebene Menge der 1.2-Dipole. Die Reaktionen mit COS und CO₂ wurden im Einschlußrohr ohne Lösungsmittel durchgeführt, die Reaktion mit CS₂ ebenfalls ohne Lösungsmittel im Kolben. Die Lösungen färben sich während der Reaktion gelb bis rot. Zur Vervollständigung der Reaktionen wurde anschließend noch die angegebene Zeit unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen saugt man 2 Stdn. Luft durch die Lösungen, wobei nicht umgesetztes Zinnphosphin zum entsprechenden Phosphinat oxydiert wird und als farbloser Niederschlag ausfällt. Man saugt durch eine G 3-Umkehrfritte ab und entfernt das Lösungsmittel und nicht umgesetzte 1.2-Dipole durch Abziehen i. Vak. (1 Torr). Es bleiben gelbliche Öle zurück, die in Pentan aufgenommen und durch Anreiben zur Kristallisation gebracht werden. Die Reaktionsansätze, Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen sind aus der Tab. zu entnehmen.

Darstellung und Analysen der organozinn- und organophosphor-substituierten Thioameisen-säure-Derivate bzw. Carbamate

Triphenyl- zinn- diphenyl- phosphin (1) g (mMol)	1,2-Dipol (Menge)	Reaktion °C (Stdn.)	Ausb. g (%) Schmp.	Summenformel Nr. d. Verbind.	Mol- Gew. Ber. Gef. *)	Analysen					
						C	H	N	P	S	Sn
1.34 (2.5)	CS ₂ (50 ccm)	40 (5)	0.95 (62) 68°	C ₃₁ H ₂₅ PS ₂ Sn 2	611.5 590	Ber. 60.90 Gef. 61.05	4.12 4.20	— —	5.07 5.62	10.49 10.10	19.42 18.0
2.70 (5)	COS (10 g)	100 (5)	0.92 (31) 97°	C ₃₁ H ₂₅ OPSSn 3	595.3 580	Ber. 62.55 Gef. 62.85	4.23 4.57	— —	5.20 5.00	5.39 4.89	19.94 18.5
2.70 (5)	CO ₂ (5 g)	100 (8)	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
2.70 (5)	CSCl ₂ (1 ccm)	80 (3)	2.80 (86) 93°	C ₃₁ H ₂₅ Cl ₂ PSSn 4	650.2 620	Ber. 57.26 Gef. 58.30	3.88 3.56	— —	4.76 4.40	4.93 5.30	18.26 18.1
2.70 (5)	CS(NH ₂) ₂ (0.8 g)	80 (3)	0.65 (21) 115°	C ₃₁ H ₂₉ N ₂ PSSn 5	611.3 575	Ber. 60.91 Gef. 61.60	4.78 4.23	4.58 4.80	5.07 5.20	5.24 4.90	19.42 19.6
1.34 (2.5)	RNCO (0.5 ccm)	80 (4)	1.05 (64) 58° (Zers.)	C ₃₇ H ₃₀ NOPSSn 6	654.3 655	Ber. 67.92 Gef. 67.70	4.62 4.30	2.14 2.00	4.73 4.70	— —	18.14 17.0
1.34 (2.5)	RNCS (0.5 ccm)	80 (8)	1.20 (72) 87°	C ₃₇ H ₃₀ NPSSn 7	670.4 661	Ber. 66.29 Gef. 66.90	4.51 4.49	2.09 2.20	4.62 4.44	4.78 4.69	17.71 16.8

*) Kryoskop, in Benzol.

[293/67]