

## TRIPHENYLBLEI-DIPHENYLPHOSPHIN

HERBERT SCHUMANN, PETER SCHWABE UND MAX SCHMIDT

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg (Deutschland)*

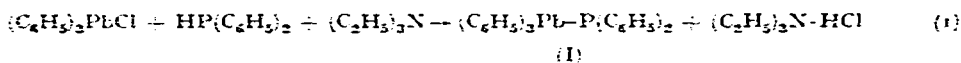
(Eingegangen den 21. November 1963)

## EINLEITUNG

Im Jahre 1960 haben Fritz und Poppenburg<sup>1</sup> die ersten Vertreter organosubstituierter Silylphosphine hergestellt. 1963 wurden von Glockling und Hooton<sup>2</sup> eine entsprechende Germaniumverbindung und aus unserem eigenen Arbeitskreis<sup>3</sup> eine Reihe analoger Zinnverbindungen (deren ersten Vertreter bereits Kuchen und Buchwald<sup>4</sup> dargestellt hatten) beschrieben. In eine vergleichende Betrachtung der Elemente der 4. Hauptgruppe wollten wir auch entsprechende, bis jetzt noch unbekannte Bleiverbindungen einbeziehen. Deshalb versuchten wir die Synthese von Triphenylblei-diphenylphosphin als Modellsubstanz.

## DARSTELLUNG

In Anlehnung an unsere Erfahrung bei der Synthese von Organozinnphosphinen haben wir unter peinlichstem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in benzolischer Lösung unter Stickstoffatmosphäre stöchiometrische Mengen von Triphenylchlorplumban, Diphenylphosphin und Triäthylamin zur Reaktion gebracht nach

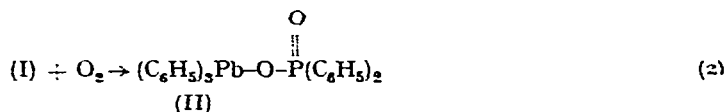


Beim Eintropfen der erforderlichen Triäthylaminmenge in die Lösung der beiden anderen Partner fällt rasch das Hydrochlorid in quantitativer Menge aus, während sich die überstehende Lösung gelb färbt. Sie wird nach dem Absaugen vom Niederschlag im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende gelbe Öl wird mit Pentan versetzt. Beim Anreiben bilden sich farblose Kristalle, die in über 75 % Reinausbeute isolierbar sind und sich als das gewünschte Triphenylblei-diphenylphosphin (I) erwiesen.

## EIGENSCHAFTEN

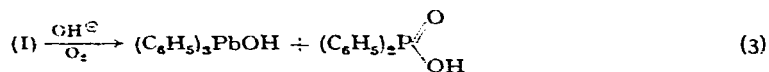
(I) ist extrem empfindlich auch bereits gegenüber Spuren von Sauerstoff und Wasser. Über längere Zeiträume kann es nur in der Tiefkühltruhe aufbewahrt werden. Bereits bei Zimmertemperatur zersetzt es sich langsam im Verlauf einiger Stunden. Bei 100° zerfällt es, ohne zu schmelzen, sofort unter Schwarzfärbung. In Benzol löst es sich monomer. In Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Pentan ist es praktisch unlöslich.

Beim Stehen an Luft oder beim Behandeln mit alkoholisch-wässriger  $H_2O_2$ -Lösung wird es quantitativ nach



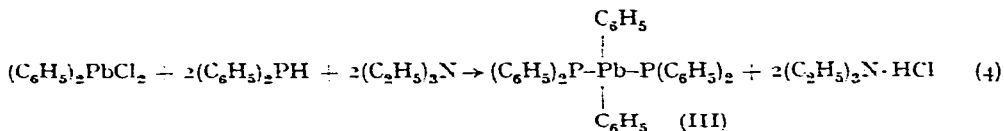
zu Triphenylblei-diphenylphosphonat (II) oxydiert. Dieses Diphenylphosphorsäurederivat ist unlöslich in Benzol, Alkoholen und Wasser, von dem es nicht zersetzt wird (kochende Lauge spaltet erwartungsgemäß). An Luft kann es ohne Veränderung auf  $300^\circ$  erhitzt werden.

In alkoholischer Natronlauge wird (I) unter Luftzutritt nach



in Triphenylbleihydroxid und Diphenylphosphonsäure gespalten.

Erwartungsgemäß ist Triphenylblei-diphenylphosphin noch instabiler als die entsprechenden Verbindungen des Zinns, Germaniums und Siliciums. Unsere bisherigen Erfahrungen zur Synthese anderer Organobleiphosphine bestätigen diesen Befund. So gelingt es zwar, Diphenyldichlorplumban mit zwei Äquivalenten Diphenylphosphin in Gegenwart von Triäthylamin nach



zu Diphenylblei-bis(diphenylphosphin) (III) umzusetzen. Man erhält eine gelbe benzolische Lösung von (III), das sich beim Abziehen des Lösungsmittels aber bereits unter Schwarzfärbung zersetzt. Ähnliche Ergebnisse erhielten wir auch noch bei einigen anders substituierten Organobleiphosphinen, über deren Reindarstellung, die nur bei tieferen Temperaturen möglich ist, wir später berichten werden.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### 1.) Triphenylblei-diphenylphosphin (I)

4.7 g (0.01 Mol) Triphenylchlorplumban werden in einem 100 ml Dreihalskolben in 60 ml wasserfreiem Benzol gelöst. Man leitet Stickstoff durch die Lösung und tropft langsam unter magnetischem Rühren 1.8 g (0.01 Mol) Diphenylphosphin zu. Es tritt eine leichte Trübung auf. Anschließend tropft man 1.0 g (0.01 Mol) frisch destilliertes Triäthylamin zu der Reaktionsmischung. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag (Triäthylammoniumchlorid), der in einer Umkehrfritte unter Stickstoff abgesaugt wird. Aus der gelben Lösung wird das Benzol am Hochvakuum entfernt. Das resultierende gelbe Öl wird mit getrocknetem Pentan versetzt und bis zur Bildung farbloser Kristalle angerieben. Diese Kristalle werden in einer Umkehrfritte abgesaugt und

mehrmals mit trockenem Pentan nachgewaschen. Ausbeute 4,8 g (78% d. Th.). [Gef.: C, 58,26; H, 3,98; Mol.-Gew. (kryosk. in Benzol), 639,0.  $C_{30}H_{25}Pb$  ber.: C, 57,80; H, 4,02%; Mol.-Gew., 623,7.]

### 2.) Triphenylblei-diphenylphosphonat (II)

0,5 g (I) werden zu einer Mischung aus 20 ml Äthanol und 10 ml 30% igem  $H_2O_2$  gegeben. Es tritt augenblicklich heftige Reaktion ein unter Ausfall eines farblosen Niederschlages. Das ausgefallene weiße Pulver wird abgesaugt und wiederholt mit Äthanol gewaschen. Ausbeute 0,5 g (II) (95% d. Th.). Schmp.  $> 300^\circ C$ . (Gef.: C, 52,82; H, 3,84.  $C_{26}H_{25}O_2Pb$  ber. C, 54,90; H, 3,82%.)

### 3.) Alkalische Spaltung von (I)

(I) wird in 30 ml Äthanol mit einigen NaOH-Plätzchen versetzt und über Nacht an der Luft stehen gelassen. Der langsam ausfallende Niederschlag wird nach 24 Stunden abgesaugt. Es handelt sich um Triphenylbleihydroxid (Zers. p.  $310^\circ$ ). Aus dem Filtrat wird der Alkohol verkocht. Nach Ansäuern mit einigen Tropfen konz. HCl kristallisiert Diphenylphosphonsäure (Schmp.  $187-190^\circ$ ) in langen, farblosen Nadeln aus.

#### DANK

Dem "Fonds der Chemischen Industrie" und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung stöchiometrischer Mengen Triphenylchlorplumban, Diphenylphosphin und Triäthylamin liefert in benzolischer Lösung neben Triäthylammoniumchlorid in sehr guten Ausbeuten Triphenylblei-diphenylphosphin. Diese erste bleiorganische Phosphorverbindung ist thermisch erheblich unbeständiger als die entsprechenden Sn-, Ge- und Si-Verbindungen.

#### SUMMARY

The reaction of stoichiometric amounts of triphenyllead chloride, diphenylphosphine and triethylamine in benzene results in the formation of triphenyllead-diphenylphosphine besides triethylammonium chloride in very good yields. Thermally, the first leadorganic phosphorus compound is considerably less stable than corresponding Sn, Ge and Si- compounds.

#### LITERATUR

- 1 G. FRITZ UND G. POPPENBURG, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 208.
- 2 F. GLOCKLING UND K. A. HOOTON, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 146.
- 3 H. SCHUMANN, H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 672.
- 4 W. KUCHEN UND H. BUCHWALD, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 227.