

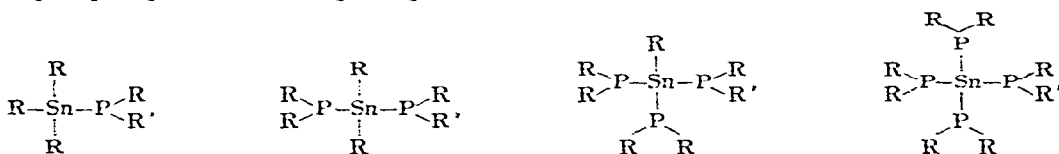
ÜBER ORGANOZINNPHOSPHINE

HERBERT SCHUMANN, HARTMUT KÖPF und MAX SCHMIDT
Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg (Deutschland)

(Eingegangen den 16. Dezember 1963)

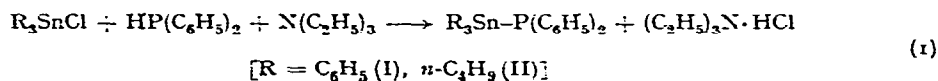
1959 haben Kuchen und Buchwald¹ als einzig bisher bekannte Organozinnphosphorverbindung (Triäthylzinn)diphenylphosphin dargestellt. Vor kurzem konnten wir nun zeigen, dass elementarer Phosphor, ähnlich wie Schwefel^{2,3}, Selen⁴ und Tellur⁵, mit Tetraphenylzinn reagiert^{6,7}. Bleibt man bei dieser Reaktion unterhalb 280°, von wo ab nur noch die Endprodukte Triphenylphosphin und Zinnphosphid fassbar sind, dann lassen sich dabei eine Reihe von Organozinnphosphinen teilweise direkt, teilweise nur in Form ihrer Oxydationsprodukte isolieren. Für die systematische Untersuchung dieser neuen Verbindungsklasse haben wir übersichtliche Synthesewege aufgesucht und dafür zunächst die beiden extremen Möglichkeiten ausgewählt, entweder um ein Zinnatom 1, 2, 3 oder 4 diorganosubstituierte Phosphineinheiten, oder um ein Phosphoratom 1, 2 oder 3 triorganosubstituierte Stannyleinheiten zu gruppieren. Beide Wege führten zum Erfolg. Während über die letztere Möglichkeit später berichtet werden soll, werden im folgenden die Ergebnisse beschrieben, die nach dem ersten Verfahren erhalten wurden.

Durch die Reaktion von Organochlorstannanen bzw. Zinntetrachlorid mit Diorganophosphinen sollten prinzipiell die Moleküle:



darstellbar sein. Wir fanden, dass alle diese Verbindungstypen gut darstellbar sind, wenn das entsprechende Chlorstannan mit der stöchiometrischen Menge Diphenylphosphin bei Gegenwart von Triäthylamin in Benzol umgesetzt wird. Wegen der extremen Empfindlichkeit der neuen Verbindungen auch gegenüber geringsten Spuren von Sauerstoff und Wasser müssen alle Versuche unter peinlichstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt werden.

Nach

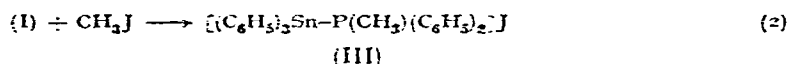


erhält man so in guten Ausbeuten (Triphenylzinn)diphenylphosphin (I) bzw. (Tributylzinn)diphenylphosphin (II). [Die Existenz des zu (I) isomeren Addukts von Tri-

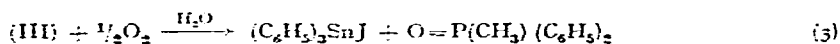
phenylphosphin an das Carbenoid Diphenylzinn, $(C_6H_5)_2\overset{\ominus}{S}n \leftarrow P(C_6H_5)_3$, wurde bei anderen Umsetzungen wahrscheinlich gemacht⁸⁷.

(I) und (II) stellen farblose, kristalline Verbindungen vom Schmp. 127–130° bzw. 90–95° dar. Sie sind nicht unzersetzt destillierbar. (I) zersetzt sich im Hochvakuum oberhalb 250° unter Bildung von Tetraphenylzinn, Triphenylphosphin und legierungsartigen Zinnphosphiden. (II) zerfällt bereits ab 150° unter Braunfärbung.

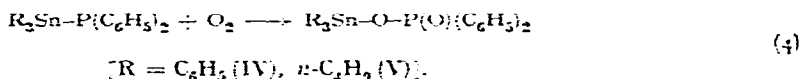
Erwartungsgemäss reagieren Organozinnphosphine mit Methyljodid unter Phosphoniumsalzbildung, was am Beispiel von (I) näher untersucht wurde. Nach



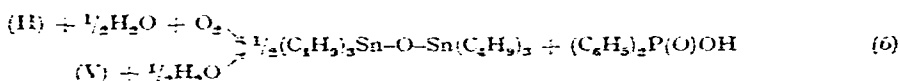
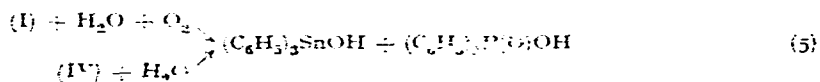
reagieren die beiden Partner zu dem kristallinen Salz (III), das bereits oberhalb 40° wieder in die Bestandteile zerfällt. Wasser führt (III) in Gegenwart von Luftsauerstoff in ein Gemisch von Triphenylzinnjodid und Methyl-diphenylphosphinoxid über:



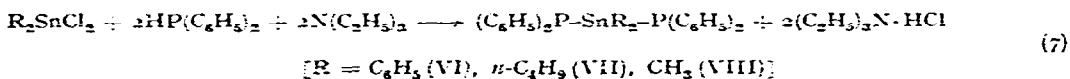
Von Luftsauerstoff oder, rascher, von alkoholischer H_2O_2 -Lösung werden (I) und (II) zu den neuen Triorganylzinn-diphenylphosphonaten (IV) und (V) oxydiert:



(IV) und (V) stellen weisse, unlösliche Pulver dar, die von kochender Natronlauge, ebenso wie (I) und (II), in Diphenylphosphonsäure und Triphenylzinnhydroxid bzw. Hexabutyldistannoxan gespalten werden:

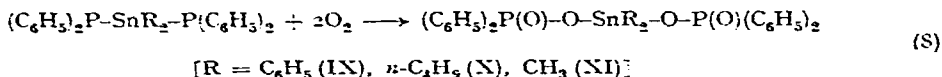


Diorganozinn-dichloride reagieren analog den Triorganochlorstannanen nach

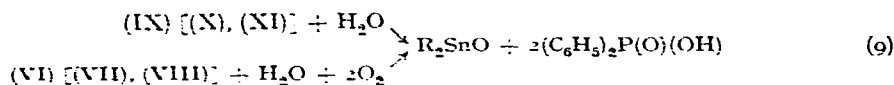


in guten Ausbeuten unter Bildung von Diphenylzinnbis(diphenylphosphin) (VI), Dibutylzinnbis(diphenylphosphin) (VII) und Dimethylzinnbis(diphenylphosphin) (VIII). Diese Verbindungen stellen weisse (bereits geringste Sauerstoffspuren führen zu Gelbfärbung) Kristallpulver vom Schmp. 78–80° (VI), 98–102° (VII) und 110–114° (VIII) dar, die in Benzol gut löslich sind. Sie werden von alkoholischer H_2O_2 -Lösung

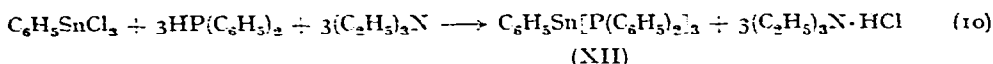
sofort zu den entsprechenden Diorganylzinnbis(diphenylphosphonaten) (IX), (X) und (XI) oxydiert:



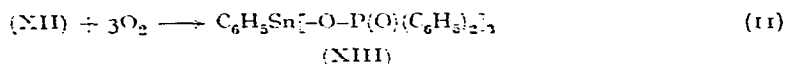
(IX), (X) und (XI) stellen weisse, wasserunlösliche hochschmelzende Pulver dar, die, ebenso wie (VI), (VII) und (VIII) bei Luftgegenwart von kochender Natronlauge in Diorganylzinnoxid und Diphenylphosphonsäure gespalten werden:



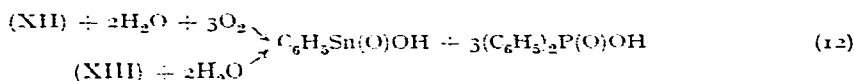
Aus Phenyltrichlorstannan, Diphenylphosphin und Triäthylamin in Benzol erhält man nach



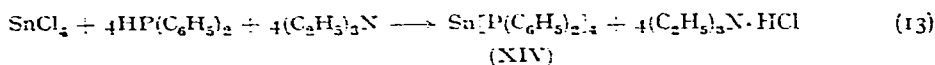
in guten Ausbeuten Phenylzinntris(diphenylphosphin) (XII) in Form farbloser, benzollöslicher Kristalle vom Schmp. 115–117°. Es wird von alkoholischer H₂O₂-Lösung rasch zu Phenylzinn-tris(diphenylphosphonat) (XIII) oxydiert:



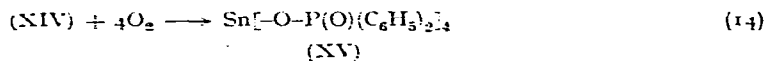
(XIII), ein weisses Pulver vom Schmp. 210–216°, wird von kochender Natronlauge wieder, ebenso wie (XII) bei Luftzutritt, in Phenylstannonsäure und Diphenylphosphonsäure gespalten:



Zinntetrachlorid reagiert in Benzol mit Diphenylphosphin bei Gegenwart von Triäthylamin in guten Ausbeuten nach

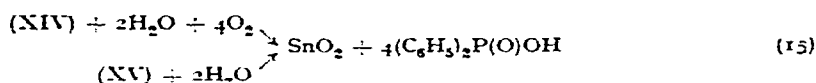


zu Zinntetrakis(diphenylphosphin) (XIV). (XIV), ein weisses, benzollösliches Kristallpulver vom Schmp. 106–107°, liefert mit alkoholischer H₂O₂-Lösung nach



Zinn-tetrakis(diphenylphosphonat) (XV) als weisses Pulver vom Schmp. 168–175°.

(XV) wird von Natronlauge, ebenso wie (XIV) bei Luftzutritt, in Zinndioxid und Diphenylphosphonsäure gespalten nach



EXPERIMENTELLES

(1) *Darstellung der Organozinnphosphine (I), (II), (VI), (VII), (VIII), (XII) und (XIV)*
 Tabelle 1 gibt einen Überblick über die eingesetzten Mengen an Zinnverbindung, Diphenylphosphin und Triäthylamin, sowie über Ausbeuten und Schmelzpunkte der erhaltenen Produkte. Zur Darstellung verfährt man folgendermassen: In einem 100 ml Dreihalskolben wird die Zinnverbindung in 60 ml wasserfreiem Benzol gelöst. Man leitet getrockneten Stickstoff durch die Lösung und tropft langsam unter magnetischem Rühren die angegebenen Mengen Diphenylphosphin zu. Anschliessend tropft

TABELLE 1
 DARSTELLUNG VON ORGANOZINNPHOSPHINEN

	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ g (m.Mol)	$\text{R}_n\text{SnCl}_{4-n}$ g (m.Mol)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ g (m.Mol)	Verbindung	Ausbeute g (%)	Schmp.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$	9.3 (50)	19.2 (50)	5.1 (50)	(I)	15.8 (59.0)	127–130°
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$	1.9 (10)	3.2 (10)	1.0 (10)	(II)	3.1 (66.0)	90–96°
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$	3.7 (20)	3.4 (10)	2.0 (20)	(VI)	3.7 (57.5)	78–80°
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$	3.7 (20)	3.0 (10)	2.0 (20)	(VII)	3.3 (54.7)	98–102°
$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$	3.7 (20)	2.2 (10)	2.0 (20)	(VIII)	3.6 (69.5)	110–114°
$\text{C}_6\text{H}_5_2\text{SnCl}_3$	5.6 (30)	3.0 (10)	3.0 (30)	(XII)	3.7 (49.0)	115–117°
SnCl_4	3.7 (20)	1.3 (5)	2.0 (20)	(XIV)	5.0 (58.0)	109–107°

man frisch über Calciumhydrid destilliertes Triäthylamin in der berechneten Menge zu der Reaktionsmischung. Dabei bildet sich sofort ein weisser Niederschlag (Triäthylammoniumchlorid), der in einer Umkehrfritte unter Stickstoff abgesaugt wird. Aus der leicht gelblichen Lösung wird das Benzol am Hochvacuum entfernt. Das resultierende gelbliche Öl wird mit getrocknetem Pentan versetzt und bis zur Bildung farbloser Kristalle angerieben. Diese Kristalle werden in der Umkehrfritte abgesaugt und mehrmals mit getrocknetem Pentan nachgewaschen. Für Analysenwerte siehe Tabelle 2.

TABELLE 2
 ANALYSENWERTE DER ORGANOZINNPHOSPHINE

Verbindung	Gefunden			Berechnet		
	C	H	Mol.-Gew.*	C	H	Mol.-Gew.
$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{FSn}$ (I)	66.84	5.01	552.0	67.30	4.71	535.2
$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{P}_2\text{Sn}$ (II)	59.91	7.18	502.0	60.75	7.85	475.2
$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{Sn}$ (VI)	66.94	4.49	654.0	67.25	4.70	643.3
$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{Sn}$ (VII)	64.41	6.21	583.0	63.75	6.35	603.3
$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{Sn}$ (VIII)	59.76	4.66	505.0	60.20	5.05	519.1
$\text{C}_{42}\text{H}_{22}\text{P}_2\text{Sn}$ (XII)	66.54	5.47	711.0	67.10	4.70	751.4
$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{P}_4\text{Sn}$ (XIV)	67.82	5.08	889.0	67.10	4.66	859.4

* Kryoskopisch in Benzol.

(2) Zersetzung von (I)

(I) wird im Hochvacuum in einem Kolben langsam erhitzt. Die ab 130° entstandene gelbliche Schmelze färbt sich ab 250° plötzlich schwarz. Farblose Kristalle sublimieren dabei ab, während im Kolben schwarzes metallähnliches Zinnphosphid zurückbleibt. Das Sublimat wird durch Alkohol in unlösliches Tetraphenylzinn (Schmp. 225°) und lösliches Triphenylphosphin (Schmp. $78-80^\circ$) getrennt.

(3) (Triphenylzinn)diphenylmethylphosphoniumjodid (III)

In einem Kölbchen, das in einem Dewargefäß in Methanol/ CO_2 taucht, gibt man unter Stickstoff zu etwa 1 g (I) die äquimolare Menge Methyljodid und lässt dann durch Herausnehmen aus dem Kühlbad langsam auftauen. Dabei beobachtet man eine deutliche Selbsterwärmung. Das erhaltene homogene Öl erstarrt beim Stehen kristallin.

Durch Aufnehmen in Äther erhält man ein weisses kristallines Pulver, das in einer Umkehrfritte unter Stickstoff abgesaugt wird. Im zugeschmolzenen Rohr zersetzt es sich bei 40° unter Schaumbildung. (Gef.: C, 53.78; H, 4.75; J, 19.17. $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{JPSn}$ ber.: C, 54.95; H, 4.17; J, 18.75 %.)

(4) Oxydation von (III)

0.5 g (III) werden in einem Becherglas mit 10 ml Wasser übergossen und 12 Std. stehen gelassen. Es scheidet sich ein weisser Niederschlag von Triphenylzinnjodid (Schmp. 120°) ab. Beim Eindampfen des Filtrats verbleibt Methylidiphenylphosphinoxid. Schmp. $108-112^\circ$. (Gef.: C, 44.79; H, 3.22. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{OP}$ ber.: C, 45.35; H, 3.17 %.)

(5) Darstellung der Organozinnphosphonate (IV), (V), (IX), (X), (XI), (XIII) und (XV)

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die jeweils aus den Organozinnphosphinen entstandenen Organozinnphosphonate, sowie die Analysenwerte. Die Molgewichte wurden wegen der Unlöslichkeit der Verbindungen nicht bestimmt. Zur Darstellung verfährt man folgendermassen: 0.5 g Organozinnphosphin werden zu einer Mischung aus

TABELLE 3

DARSTELLUNG VON ORGANOZINNPHOSPHONATEN

Organozinn- phosphin als Ausgangs- material	Gebildetes Organozinn- phosphonat	Schmp.	Gefunden		Berechnet	
			C	H	C	H
(I)	$\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{PSn}$ (IV)	$> 250^\circ$	62.96	4.23	63.10	4.42
(II)	$\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{PSn}$ (V)	$185-192^\circ$	56.99	7.24	56.90	7.35
(VI)	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{P}_2\text{Sn}$ (IX)	$> 250^\circ$	61.30	4.26	61.10	4.27
(VII)	$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{P}_2\text{Sn}$ (X)	Z. 230°	56.38	5.83	57.60	5.74
(VIII)	$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{P}_2\text{Sn}$ (XI)	$> 250^\circ$	53.13	5.21	53.55	4.50
(XII)	$\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{P}_3\text{Sn}$ (XIII)	$210-216^\circ$	59.21	4.39	59.50	4.16
(XIV)	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{P}_4\text{Sn}$ (XV)	$168-174^\circ$	58.43	4.24	58.40	4.08

20 ml Äthanol und 10 ml 30 % H_2O_2 gegeben. Es tritt augenblicklich heftige Reaktion ein unter Ausfallen eines farblosen Niederschlages. Das ausgefallene weisse Pulver wird abgesaugt und wiederholt mit Äthanol gewaschen. Ausbeute jeweils quantitativ.

(6) *Alkalische Spaltung der Organozinnphosphine und Organozinnphosphonate*

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die jeweils bei der alkalischen Spaltung entstandenen Bruchstücke. Zur alkalischen Spaltung von Organozinnphosphinen und von Organozinnphosphonaten wird die gleiche Versuchsanordnung verwendet. Man versetzt 0.5 g der Zinn-Phosphor-Verbindung mit 30 ml Äthanol, versetzt mit einigen

TABELLE 4
BILDUNG DER SPALTPRODUKTE

<i>Ausgangs- material</i>	<i>Organozinn- verbindung</i>	<i>Identifizierung</i>	<i>Organophosphor- verbindung</i>	<i>Identifizierung</i>
(I) oder (IV)	$(C_6H_5)_3SnOH$	Schmp. 118°	$(C_6H_5)_2P(O)OH$	Schmp. 193°
(II) oder (V)	$[(C_6H_5)_2Sn]_2O$	C gef. 47.74 ber. 48.40 H gef. 8.91 ber. 9.13	$(C_6H_5)_2P(O)OH$	Schmp. 193°
(VI) oder (IX)	$[(C_6H_5)_2SnO]_n$	C gef. 50.13 ber. 49.90 H gef. 3.55 ber. 3.49	$(C_6H_5)_2P(O)OH$	Schmp. 193°
(VII) oder (X)	$[(C_6H_5)_2SnO]_n$	C gef. 37.92 ber. 38.60 H gef. 6.97 ber. 7.29	$(C_6H_5)_2P(O)OH$	Schmp. 193°
(VIII) oder (XI)	$[(CH_3)_2SnO]_n$	C gef. 14.59 ber. 14.57 H gef. 4.38 ber. 3.67	$(C_6H_5)_2P(O)OH$	Schmp. 193°
(XII) oder (XIII)	C_6H_5SnOOH	C gef. 30.96 ber. 31.50 H gef. 2.88 ber. 2.64	$(C_6H_5)_2P(O)OH$	Schmp. 193°
(XIV) oder (XV)	SnO_2	Sn gef. 77.92 ber. 78.77	$(C_6H_5)_2P(O)OH$	Schmp. 193°

NaOH-Plätzchen, und kocht unter Luftzutritt 2 Stunden am Rückfluss. Triphenylzinnhydroxid, Hexabutyldistannoxan, Diphenylzinnoxid, Dibutylzinnoxid und Dimethylzinnoxid fallen aus, werden abgesaugt und identifiziert.

Aus dem Filtrat wird der Alkohol verkocht. Nach Ansäuern mit einigen Tropfen konz. HCl kristallisiert Diphenylphosphonsäure in farblosen Nadeln. Aus diesem Filtrat erhält man durch Versetzen mit konz. NH_3 schliesslich Benzolstannonsäure und SnO_2 als voluminösen Niederschlag.

DANK

Die Untersuchungen wurden finanziell vom Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, und durch kostenlose Überlassung der zinnorganischen Ausgangsmaterialien von der Farbwerke Hoechst AG., Werk Gendorf, unterstützt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von Diphenylphosphin mit Organozinnchloriden bzw. $SnCl_4$ in Benzol liefert bei Gegenwart von Triäthylamin Organozinnphosphine vom Typ R_2SnPR_2 (I), (II), $R_2Sn(PR_2)_2$ (VI), (VII), (VIII), $RSn(PR_2)_3$ (XII) und $Sn(PR_2)_4$ (XIV). Sie werden sehr leicht zu den entsprechenden Organozinnphosphonaten (IV), (V), (IX), (X), (XI), (XIII), (XV) oxydiert, die ihrerseits von kochender Natronlauge (ebenso wie die nicht oxydierten Produkte bei Gegenwart von Luft) in charakteristische Bruchstücke gespalten werden.

SUMMARY

Organotinphosphines of the types R_2SnPR_2 (I), (II), $R_2Sn(PR_2)_2$ (VI), (VII), (VIII), $RSn(PR_2)_3$ (XII) and $Sn(PR_2)_4$ (XIV) are easily formed by reaction of diphenylphosphine with organotin chlorides or $SnCl_4$ respectively in the presence of triethylamine in benzene solution. They are easily oxidized, forming the new organotin phosphonates (IV), (V), (IX), (X), (XI), (XIII), (XV), which (as well as the unoxidized compounds in the presence of air) undergo cleavage reactions with boiling NaOH solutions whereby characteristic degradation products are formed.

LITERATUR

- 1 W. KUCHEN UND H. BUCHWALD, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 227.
- 2 M. SCHMIDT, H. J. DERSIN UND H. SCHUMANN, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1428.
- 3 M. SCHMIDT UND H. SCHUMANN, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 462.
- 4 M. SCHMIDT UND H. SCHUMANN, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 780.
- 5 M. SCHMIDT UND H. SCHUMANN, *Z. Naturforsch.*, 19 b (1964) 74.
- 6 H. SCHUMANN, H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 672.
- 7 H. SCHUMANN, H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1458.
- 8 H. SCHUMANN, H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *Z. Naturforsch.*, 19 b (1964) 168.

J. Organometal. Chem., 2 (1964) 159-165