

FUNKTIONELL SUBSTITUIERTE ZINNORGANISCHE VERBINDUNGEN

V *. PHOSPHONO- UND PHOSPHONYLMETHYL-TRIORGANOSTANNANE

HORST WEICHMANN, BARBARA OCHSLER, INGE DUCHEK und ALFRED TZSCHACH *

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle/Saale (D.D.R.)

(Eingegangen den 28. Mai 1979)

Summary

The synthesis of phosphono- and phosphonylmethyl-triorganostannanes $R_3SnCH_2P(O)(OR')R''$ ($R'' = OR', C_6H_5$) via an Arbuzov reaction of R_3SnCH_2I with $P(OR')_3$ or $C_6H_5P(OR')_2$ ($R' = CH_3, C_2H_5$) is described. The new compounds have been studied with regard to their behaviour towards electrophilic (Br_2 , HCl , $HgBr_2$) and nucleophilic ($NaOH$, $LiAlH_4$, LiR) agents. Their reaction with chlorophenylphosphines followed by reduction with $LiAlH_4$ yields the unsymmetrical methylenebis(phosphines) $C_6H_5P(R)CH_2PH_2$ ($R = H, C_6H_5$). The title compounds add to the carbonyl group of aldehydes and the $C=N$ bond of phenylisocyanate.

Zusammenfassung

Es wird die Synthese von Phosphono- und Phosphonylmethyl-triorganostannanen $R_3SnCH_2P(O)(OR')R''$ ($R'' = OR', C_6H_5$) über eine Arbuzov-Reaktion aus R_3SnCH_2I und $P(OR')_3$ oder $C_6H_5P(OR')_2$ ($R' = CH_3, C_2H_5$) beschrieben. Die neuen Verbindungen wurden hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber elektrophilen (Br_2 , HCl , $HgBr_2$) und nukleophilen ($NaOH$, $LiAlH_4$, LiR) Agentien untersucht. Ihre Reaktion mit Phenylchlorphosphinen und anschließender Reduktion mit $LiAlH_4$ liefert die unsymmetrischen Methylene-bis-(phosphine) $C_6H_5P(R)CH_2PH_2$ ($R = H, C_6H_5$). Die Titelverbindungen addieren sich an die Carbonylgruppe von Aldehyden und die $C=N$ -Bindung in Phenylisocyanat.

* IV. Mitteilung siehe Ref. [1].

Einleitung

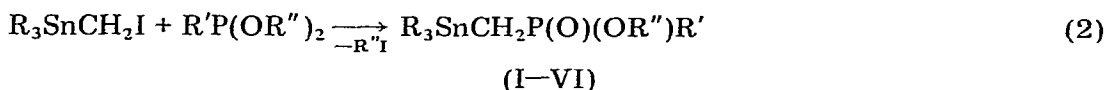
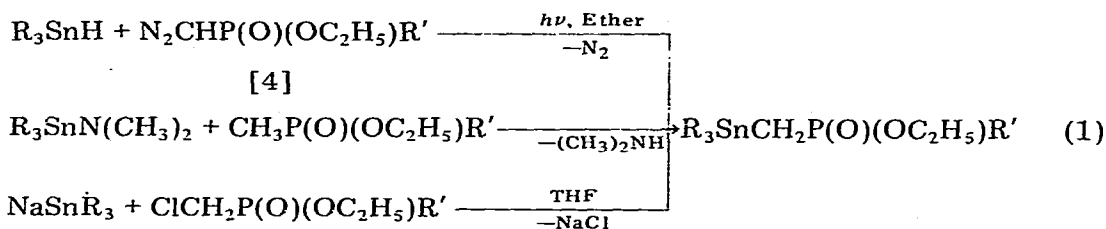
In vorangegangenen Arbeiten konnten wir zeigen, dass β - und γ -funktionelle Organozinnverbindungen des Typs $R_3Sn(CH_2)_nP(O)(OC_2H_5)R'$ ($n = 2, 3$; $R' = OR, Alkyl, Aryl$) unter Erhalt des Molekülgerüsts sowohl Funktionalisierungen am Zinnatom als auch Modifizierungen des Organophosphorrestes zugänglich sind und somit vielseitig einsetzbare Synthesebausteine repräsentieren [2]. Im Gegensatz dazu dominieren allgemein bei α -funktionellen Zinnorganen infolge der höheren Reaktivität der Sn—C-Bindung Spaltungs-, Substitutions- und Einschleppungsreaktionen [3].

In Fortsetzung unserer bisherigen Arbeiten über ω -organophosphorsubstituierte Zinnverbindungen dehnten wir die Untersuchungen deshalb auf α -substituierte Vertreter aus und berichten im folgenden über Synthese und Eigenschaften von Phosphono- und Phosphonylmethyl-triorganostannanen.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese von Phosphono- und Phosphonylmethyl-triorganostannanen

Die Darstellung der Titelverbindungen gelingt nach zwei allgemeinen Syntheseprozessen: Der Organophosphorrest kann entweder entsprechend den in Gl. 1 formulierten Kondensationsreaktionen unter Knüpfung einer Sn—C-Bindung oder gemäss Gl. 2 durch Substitution eines funktionellen Restes in einer geeigneten Organozinnverbindung eingeführt werden.



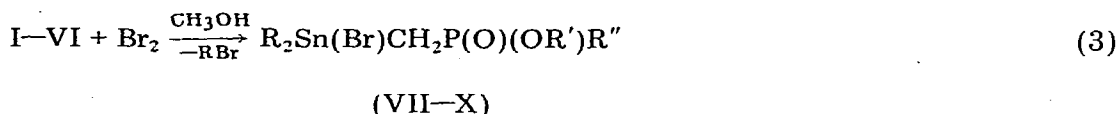
($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$; $R' = OC_2H_5, C_6H_5$; $R'' = CH_3, C_2H_5$)

Die Umsetzungen nach Gl. 1 sind jedoch wegen geringer Reaktionsgeschwindigkeiten, niedriger Ausbeuten sowie Nebenreaktionen für den präparativen Massstab nur bedingt geeignet. Die zweite Synthesevariante basiert auf der Substitution des Halogenatoms in den von Seyferth et al. beschriebenen Halogenmethyl-triorganostannanen [4,5] durch entsprechende Organophosphorreste. Ausgehend von Jodomethyl-triorganostannanen erhält man auf diese Weise die Titelverbindungen durch Umsetzung mit Alkali-phosphiten bzw. -phenylphosphoniten oder weit eleganter und in höheren Ausbeuten durch eine Arbusov-Reaktion gemäss Gl. 2. (Einzeldaten siehe Tab. 1). Es sind dabei Reaktionstemperaturen von 110–125°C erforderlich, wobei das Ethyl- bzw. Methyljodid kontinuierlich aus dem Gemisch entfernt wird. I—VI sind farblose, destillierbare Flüssig-

keiten bzw. kristalline Festkörper (VI). Charakteristische Absorptionen ihrer IR-Spektren im Bereich von 1210–1245 cm^{-1} ($\nu(\text{P}=\text{O})$) sowie die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale (δ +30 bis +50 ppm) sind im Einklang mit der postulierten Struktur. In den protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektren sind ferner die Zinn–Phosphor-Kopplungen als Satelliten der Phosphorsignale nachweisbar. Wichtigste Information der ^1H -NMR-Spektren sind die Signale der Sn-CH₂-P-Methylenprotonen. Für I–III erscheinen sie als Dubletts, die von Satelliten aus der Kopplung mit dem Zinnatom flankiert sind, während sie für IV–VI aus dem AB-Teil eines ABX-Spektrums (X = P) bestehen, das wegen der Chiralität des Phosphoratoms in diesen Verbindungen beide Methylenprotonen magnetisch nicht mehr äquivalent sind,

Verhalten der Phosphono- und Phosphonylmethyl-triorganostannane I–VI gegenüber elektrophilen Agentien

Während die Einwirkung von Halogenen oder Halogenwasserstoffen auf β - und γ -funktionelle Zinnorganyle $\text{R}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$ ($n = 2, 3$) – abgesehen von Fragmentierungsreaktionen [6] – stets zur Abspaltung eines unsubstituierten Restes R führt [3a, 2a, 7], erfolgt im Falle analoger α -funktioneller Vertreter eine Spaltung der Sn–C-Bindung zum funktionellen Rest [3a]. Auch I–VI reagieren in der Kälte (-10 – 0°C) mit Brom in Methanol gemäss Gl. 3 unter Bildung der Phosphono- und Phosphonylmethyldiorganozinnbromide VII–X in 50–60%-iger Ausbeute (Einzeldaten siehe Tab. 2.)



(R = CH₃, C₆H₅; R' = CH₃, C₂H₅; R'' = OC₂H₅, C₆H₅)

Aufgrund gaschromatographischer Untersuchungen erfolgt in geringem Ausmass – bei Temperaturerhöhung als dominierende Reaktion – stets auch eine Spaltung der Sn–C-Bindung des funktionellen Restes unter Bildung des entsprechenden Triorganozinnbromids und Bromomethylphosphon- bzw. -phenylphosphinsäureester. Im gleichen Sinne, wenn auch weniger ausgeprägt als bei Erhöhung der Temperatur, ändert sich die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, wenn die Bromierung in einem unpolaren Lösungsmittel wie CCl₄ oder Benzol ausgeführt wird. Beide Befunde sind in Übereinstimmung mit der von Gielen et al. [8] getroffenen Aussage, wonach die Halogenierung von Organozinnverbindungen als kinetisch kontrollierte Reaktion in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen über verschiedene Übergangszustände verlaufen kann und im Falle unsymmetrisch substituierte Zinnorganyle zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten führt.

VII–X sind farblose, kristalline Substanzen. Ihre Identifizierung erfolgt anhand der für I–VI erwähnten IR- und NMR-Daten, wobei die bathochrome Verschiebung der IR –P=O-Absorptionen um 40–50 cm^{-1} sowie die geringe Tieffeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale Ausdruck einer koordinativen Wechselwirkung zwischen der P=O-Funktion und dem halogenierten Zinnatom sind. Die Werte der Kopplungskonstanten $^2J(^{119/117}\text{SnC}^{31}\text{P})$ sind gegenüber

TABELLE I
EINZELDATEN DER PHOSPHONO- UND PHOSPHONYLMETHYL-TRIORGANOSTANNANE (I-VI)

Verb.	R	R'	R''	Sdp. (°C/Torr)	Ausb. (% d. Th.)	Summenformel (Molmasse)	Analysen gef. (ber.) (%)		
							C	H	P
I	Me	OEt	Et	75-76/0.1	40	C ₈ H ₂₁ O ₃ PSn (314.9)	31.84 (30.51)	6.79 (6.72)	10.18 (9.84)
II	Et	OEt	Et	89-90/0.02	75.1	C ₁₁ H ₂₇ O ₃ PSn (357.0)	37.77 (37.01)	7.59 (7.56)	8.78 (8.68)
III	Ph	OEt	Et	215-220/0.08 (teilw. Zers.)	74.5	C ₂₃ H ₂₇ O ₃ PSn (501.1)	55.63 (55.13)	5.47 (5.43)	6.52 (6.18)
IV	Me	Ph	Et	119-122/0.01	50	C ₁₂ H ₂₁ O ₂ PSn (347.0)	41.37 (41.54)	6.75 (6.10)	9.31 (8.93)
V	Et	Ph	Et	115-117/0.03	78.2	C ₁₅ H ₂₇ O ₂ PSn (389.0)	47.28 (46.31)	7.57 (6.99)	8.74 (7.96)
VI	Ph	Ph	Me	110-111 (Schmp.)	68.5	C ₂₆ H ₂₅ O ₂ PSn (519.2)	61.14 (60.15)	5.16 (4.85)	6.32 (5.97)

TABELLE 2

EINZELDATEN DER PHOSPHONO- UND PHOSPHONYLMETHYL-DIORGANOZINNBROMIDE (VII-X)

Verb.	R	R'	R''	Schmp.	Ausb. (% d. Th.)	Summenformel Molmasse gef. ^a (ber.)	Analysen gef. (ber.) (%)		
							C	H	Br
VII	Me	Et	OEt	83-85	52	C ₇ H ₁₈ O ₃ PBrSn 742 (379,8)	22,74 (22,14)	4,97 (4,78)	21,85 (21,04)
VIII	Ph	Et	OEt	165-166	55,7	C ₁₇ H ₂₂ O ₃ PBrSn 995 (503,9)	40,18 (40,52)	4,51 (4,40)	14,98 (15,86)
IX	Me	Et	Ph	182-183	53,8	C ₁₁ H ₁₈ O ₂ PBrSn 792 (411,8)	31,37 (32,08)	4,27 (4,41)	18,26 (19,40)
X	Ph	Et	Ph	288-289	73,5	C ₂₀ H ₂₀ O ₂ PBrSn 1008 (522,0)	46,85 (46,02)	4,03 (3,86)	14,71 (15,31)

^a Kryoskopisch in Benzen.

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE SPEKTROSKOPISCHE DATEN EINIGER PHOSPHONO- UND PHOSPHONYLMETHYLTRIORGANOZINNBROMIDE (I-VI) UND DER ENTSPRECHENDEN ZINNBROMIDE (VII-X)

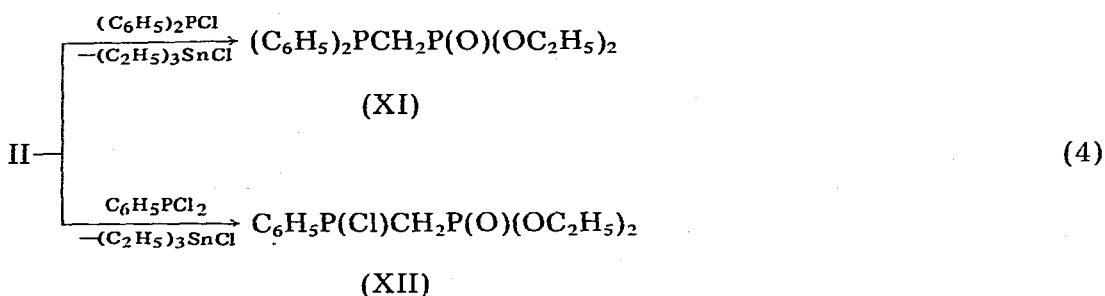
Verb.	IR ^a ν(P=O) (cm ⁻¹)	³¹ P-NMR ^b			¹ H-NMR ^b		
		δ(P) (ppm)	² J(SnCP) (Hz)	δ(SnCH ₃) (ppm)	δ(SnCH ₃) (ppm)	² J(SnCH ₃) (Hz)	² J(PCH ₂) (Hz)
I	1245	36,6	62,4/59,6	0,19(s)	1,01(d)	57,6/55,1	18
VII	1198	37,9	66,3/63,4	0,81(s)	1,56(d)	72,6/69,9	17,8
III	1242	33,4	63,9/61,0	1,59(d)	1,90(d)	60,3	17,6
VIII	1181	31,9	68,7/66,2	1,90(d)	1,33(m)	79,6	17,4
IV	1215	46,7	66,4/63,5	0,18(s)	1,98(m)	57,8/55,0	
IX	1185	47,9	72,9/76,2	0,86(s)	1,98(m)	73	
VI	1220	46,9		1,91(m)	1,91(m)		
X	1170	49,4		2,26(m)	2,26(m)		

^a Ausser I, III, IV (kap.) in CHCl₃. ^b In CHCl₃ bzw. CDCl₃, Bezugsbasis s. Experimentelles.

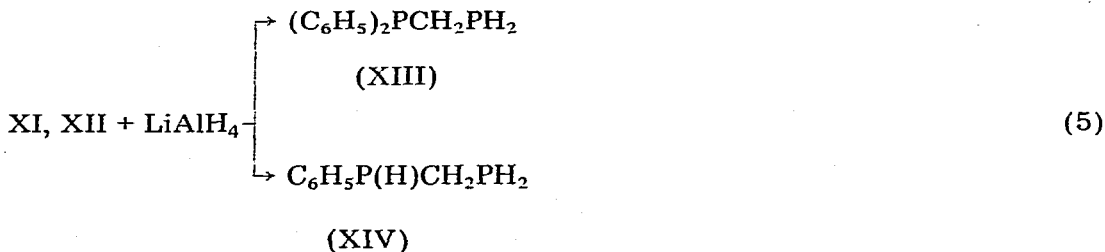
I–VI etwas vergrössert. (Vgl. Tab. 3.) Erwartungsgemäss ist die Pentakoordination des Zinns intermolekular, denn entsprechend kryoskopischen Molmassbestimmungen sind VII–X in Benzol über einen grösseren Konzentrationsbereich bimolekular.

Andere Halogenierungsmittel wie HCl oder HgBr₂ reagieren analog dem Br₂, wobei höhere Ausbeuten an VII–X auf eine grössere Selektivität im Sinne von Gl. 3 schliessen lassen.

Von beträchtlichem synthetischen Interesse ist die Reaktion von Elementhalogeniden mit α -funktionellen Zinnorganen, wobei unter Sn–C-Bindungsspaltung der funktionelle Organorest auf das Element übertragen wird [9]. Entsprechend diesem Syntheseprinzip reagiert II in benzolischer Lösung exotherm mit Phenyl- und Diphenylchlorphosphin im Molverhältnis 1 : 1 gemäss Gl. 4.



XI und XII werden wegen ihrer thermischen Labilität nicht isoliert, können aber in Form der Rohprodukte mit LiAlH₄ entsprechend Gl. 5 zu den unsymmetrischen Methylen-bis(phosphinen) XIII und XIV reduziert werden.



XIII und XIV sind destillierbare, farblose und luftempfindliche Flüssigkeiten. Die chemischen Verschiebungen, die Multiplizität sowie die Kopplungskonstanten ihrer ¹H- und ³¹P-NMR-Signale entsprechen den betreffenden Strukturelementen der Moleküle.

Die Übertragung von 2 oder 3 Phosphonomethylresten auf ein Phosphoratom durch Reaktion von C₆H₅PCl₂ oder PCl₃ mit überschüssigem II erfolgt analog Gl. 4, gelingt aber meist nur unvollständig. Nach Reduktion der Reaktionsmischungen mit LiAlH₄ lassen sich ³¹P-NMR-spektroskopisch in den erhaltenen Produkten die den einzelnen Substitutionsstufen entsprechenden Methylen-bis(phosphine) nachweisen.

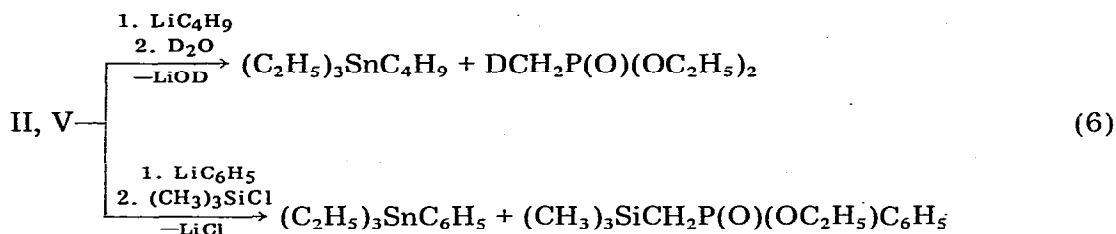
Einwirkung nukleophiler Agentien auf Phosphono- und Phosphonylmethyl-triorganostannane I–VI

Bevorzugte Angriffspunkte nukleophiler Agentien bei Reaktionen mit α -funk-

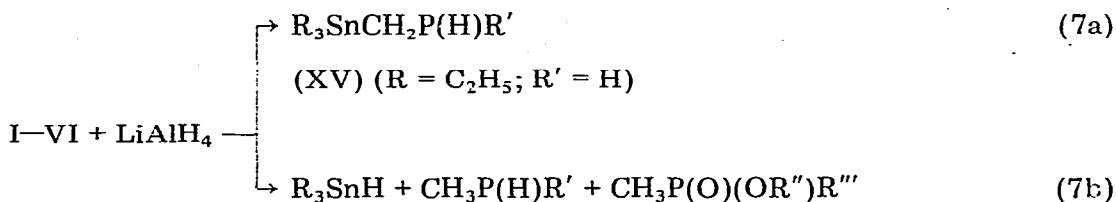
tionellen Organozinnverbindungen sind die Sn—C-Bindung des funktionellen Restes sowie der funktionelle Rest selbst [3b,c].

Alkoholische Natronlauge und heisses Wasser — bei Raumtemperatur erfolgt keine Reaktion — reagieren mit I—VI unter quantitativer Bildung der entsprechenden Triorganozinnhydroxide bzw. -oxide.

Im Sinne einer Transmetallierung verläuft die Umsetzung von I—VI mit Lithiumorganyle, wobei Folgereaktionen mit D₂O bzw. Trimethylchlorsilan die Bildung der Lithium-phosphono- bzw. -phosphonylmethanide beweisen (Gl. 6).



Die Einwirkung von LiAlH₄ auf I—VI hat gemäss Gl. 7 in Abhängigkeit von den Substituenten und den Reaktionsbedingungen sowohl die Reduktion der Organophosphorestergruppierung als auch die Spaltung der Sn—C-Bindung des funktionellen Restes zur Folge.



(R = CH₃, C₆H₅; R' = H, C₆H₅; R'' = CH₃, C₂H₅; R''' = OC₂H₅, C₆H₅)

Der Angriff des LiAlH₄ auf die Sn—C-Bindung zum funktionellen Rest (Gl. 7b) wird durch Phenyl- und Methylreste am Zinn begünstigt und erreicht für die Phosphonylmethyl-triorganostannane IV—VI ein grösseres Ausmass als für die phosphonosubstituierten Vertreter I—III. Im gleichen Sinne wirkt ein Überschuss an LiAlH₄. Dementsprechend resultieren lediglich bei der Reduktion von Phosphonomethyl-trialkylstannanen (ausgenommen die Trimethylstannylverbindung I) mit stöchiometrischen Mengen LiAlH₄ Phosphinomethyl-trialkylstannane als Hauptprodukte, wie die Synthese von XV beweist.

XV ist eine farblose, destillierbare und luftempfindliche Flüssigkeit, deren IR- und NMR-Daten die angenommene Struktur bestätigen.

Einschiebungsreaktionen mit Phosphono- und Phosphonylmethyl-triorganostannanen I—VI

Die hohe Reaktivität der Sn—C-Bindung in α-funktionellen Organozinnverbindungen gegenüber elektrophilen Agentien erstreckt sich auch auf organische Substrate mit elektrophilem Kohlenstoff, wie Aldehyde und Ketone, wobei eine Addition der Sn—C-Bindung an die C=O-Funktion erfolgt [3d,10].

Entsprechende Reaktionen von I—VI zeigen, dass ihre Reaktivität geringer

ist als die analoger α -carbofunktioneller Verbindungen R_3SnCH_2Y ($Y = COOR, COR, CONH_2, CN$) [3d]. So erfolgt selbst in Gegenwart von wasserfreiem $ZnCl_2$ keine Reaktion mit Ketonen und aromatischen Aldehyden. Dagegen reagieren II und V mit Butyraldehyd und Chloral gemäss Gl. 8 zu den 2-Phosphono- und 2-Phosphonyl-ethoxy-triorganostannanen XVI und XVII.

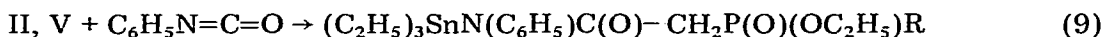


(XVI: $R = C_3H_7, R' = C_6H_5$;

XVII: $R = CCl_3, R' = OC_2H_5$)

XVI und XVII sind destillierbare Flüssigkeiten. Ihre analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit der postulierten Struktur. Orientierende Versuche zeigen, dass die saure Spaltung der Sn—O-Bindung mittels Oxal- oder Malonsäure zu den entsprechenden β -Hydroxoethylphosphon- und -phenylphosphinsäureestern führt.

Gleichfalls im Sinne einer Einschlebungreaktion in die Sn—C-Bindung verläuft gemäss Gl. 9 die Umsetzung von II und V mit Phenylisocyanat. Intensive C=O-Absorptionen bei 1700 bzw. 1720 cm^{-1} sowie das Fehlen der C=N-Valenzschwingungen in den IR-Spektren der Reaktionsprodukte charakterisieren XVIII und XIX als Stannylanilide von Phosphono- bzw. Phosphonylessigsäuren.



(XVIII: $R = OC_2H_5$; XIX: $R = C_6H_5$)

Die Synthese von VII—X und XV gemäss Gl. 3 bzw. 7 steht in deutlichem Gegensatz zu analogen Reaktionen mit Carbalkoxymethyl-triorganostannanen, die von einer vollständigen Sn—C-Bindungsspaltung zum funktionellen Rest begleitet sind. Dieses Resultat ist zu erwarten, denn eine heterolytische Spaltung der Sn—C-Bindung in α -funktionellen Zinnorganyle R_3SnCH_2Y ist immer dann begünstigt, wenn der funktionelle Rest die negative Ladung des benachbarten Kohlenstoffatoms stabilisieren kann. Offensichtlich können Carbalkoxyreste den Methanidkohlenstoff besser in ihr mesomeriefähiges Bindungssystem einbeziehen als ihre P-Analoga.

Experimentelles

Der Grossteil der Arbeiten erfolgte unter Schutzgasatmosphäre und mit ketyltrockenen Lösungsmitteln. IR-Spektren: UR-20, VEB Carl Zeiss Jena. NMR-Spektren: Varian HA-100 ($^1H, ^{31}P$), Bruker WP-60 (^{31}P). Bezugsbasis der chemischen Verschiebungen: TMS (1H) und 85%-ige H_3PO_4 (^{31}P); positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung. Die Darstellung von Diethyl-diazomethylphosphonat und der Jodomethyl-triorganostannane erfolgt nach Literaturvorschriften [4,5].

Umsetzung von Triethylstannan mit Diethyl-diazomethylphosphonat

4 g (0.019 mol) Triethylstannan und 6.5 g (0.037 mol) Diethyldiazomethylphosphonat in 50 ml Ether werden in der Siedehitze 38 h mit UV-Licht bestrahlt und anschliessend destillativ aufgearbeitet. Nach einem Vorlauf an unumgesetz-

tem Diethyl-diazomethylphosphonat erhält man 1 g (14.5%) Diethyl-phosphonomethyl-triethylstannan (II). Sdp. 85–87°C/0.02 Torr. (Gef.: C, 37.42; H, 7.62; P, 9.16. $C_{11}H_{27}O_3PSn$ ber.: C, 37.01; H, 7.56; P, 8.68%). IR: 1241 cm^{-1} ($\nu(P=O)$). ^{31}P -NMR ($CHCl_3$): 32.1 ppm.

Umsetzung von N,N-Dimethylamino-triphenylstannan mit Methylphosphonsäure-diethylester

6.8 g (0.017 mol) $(C_6H_5)_3SnN(CH_3)_2$ und 3.0 g (0.02 mol) $CH_3P(O)(OC_2H_5)_2$ werden in Xylol 7 Stdn. bei 100°C gerührt. Das nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Öl wird aus Ether/Hexan umgefällt und repräsentiert spektroskopisch nicht ganz reines III. Ausb.: 1.3 g (15%). Sdp. 210–215°C/0.03 Torr (teilweise Zersetzung). (Gef.: C, 57.54; H, 4.56; P, 6.66. $C_{23}H_{27}O_3PSn$ ber.: C, 55.13; H, 5.43; P, 6.18%.) IR (kap.): 1242 cm^{-1} ($\nu(P=O)$); ^{31}P -NMR ($CHCl_3$): 33.4 ppm; 1H -NMR ($CDCl_3$): 0.94 (6, 6 H, $POCCH_3$, $^3J(HCCH)$ 7 Hz), 1.66 (d, 2 H, $SnCH_2$, $^2J(SnCH)$ 59.8 Hz, $^2J(PCH)$ 18 Hz), 3.78 (pseudo-q, 4 H, $POCH_2$, $^3J(HCCH)$ 7 Hz, $^3J(POCH)$ 7 Hz).

Darstellung von III aus Lithium-triphenylstannid und Chlormethylphosphonsäure-diethylester

Eine aus 49.6 g (0.13 mol) Triphenylchlorstannan und 8.9 g (1.29 mol) Lithium in 360 ml THF bereitete Lösung von Lithiumtriphenylstannid wird bei –15°C zu 24 g (0.13 mol) Chlormethylphosphonsäure-diethylester, gelöst in 200 ml THF, getropft und anschliessend einige Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des THF i. Vak. wird Ether zugefügt und mit 10%-iger NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wird nach dem Trocknen eingengt und III durch mehrfaches Umfällen aus Ether/Hexan gereinigt und unter teilweiser Zersetzung bei 215–220°C/0.08 Torr destilliert. Ausb.: 22 g (34.1%). Grössere Mengen Hexaphenyldistannan entstehen als Nebenprodukt und weisen auf einen teilweisen Metall–Halogen-Austausch hin. (Gef.: C, 55.63; H, 5.45; P, 6.52. $C_{23}H_{27}O_3PSn$ ber.: C, 55.13; H, 5.43; P, 6.18%.)

Die analoge Reaktion mit Lithium-trimethylstannid führt vorwiegend zu einem Metall–Halogen-Austausch und liefert I nur in geringen Mengen neben Hexamethyldistannan als Hauptprodukt.

Synthese von II aus Natrium-diethylphosphit und Jodomethyltriethylstannan

Zu einer Lösung von 10.2 g (0.058 mol) $NaP(O)(OC_2H_5)_2$ in 130 ml Benzol tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur 20 g (0.058 mol) $(C_2H_5)_3SnCH_2I$ im gleichen Lösungsmittel. Die exotherme Reaktion wird durch einstündiges Kochen am Rückfluss vervollständigt. Nach dem Abfiltrieren des NaI wird das Filtrat destillativ aufgearbeitet und liefert 12.5 g (60.7%) II. Sdp. 90°C/0.02 Torr. (Gef.: C, 37.38; H, 7.84; P, 8.39. $C_{11}H_{27}O_3PSn$ ber.: C, 37.01; H, 7.56; P, 8.68%.) IR (kap.): 1240 cm^{-1} ($\nu(P=O)$); ^{31}P -NMR (C_6H_6): 32.1 ppm.

Phosphono- und Phosphonylmethyl-triorganostannane (I–VI)

Bei einer Temperatur von 110–120°C werden, 0.1–0.2 mol Triethylphosphit bzw. Diethyl- oder Dimethyl-phenylphosphonit unter kräftigem Rühren zu einem geringen Überschuss an Jodomethyl-triorganostannan (Molverhältnis 1 : 1) getropft, wobei das entstehende Alkyljodid über eine Kolonne aus dem Reak-

tionskolben herausdestilliert. Anschliessend wird noch 2–3 Stdn. auf 130–140°C erwärmt und danach das Reaktionsprodukt destilliert oder umkristallisiert (Einzeldaten siehe Tab. 1).

Phosphono- und Phosphonymethyl-diorganozinnbromide (VII–X)

0.01–0.02 mol I–VI in ca. 50 ml Methanol werden bei –15 bis –10°C mit einer methanolischen Lösung von zwei Äquivalenten Brom versetzt. Während der Reaktion wird das Brom entfärbt und die Zinnbromide fallen als farblose, kristalline Niederschläge aus. Die Reaktion wird durch Rühren bei Raumtemperatur vervollständigt. Nach der Filtration werden VII–X aus Benzol oder Ether/Hexan umkristallisiert. (Einzeldaten siehe Tab. 2).

Diphenyl- und Phenyl-chlorphosphinomethylphosphonsäure-diethylester (XI) und (XII)

22 g (0.1 mol) Diphenyl-chlorphosphin bzw. 26.7 g (0.15 mol) Phenyl-dichlorphosphin werden in benzolischer Lösung unter Rühren zu 35.7 g (0.1 mol) bzw. 53.5 g (0.15 mol) II, gelöst in Benzol, getropft, Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird noch eine Std. am Rückfluss gekocht. Nach Entfernen aller leichtflüchtigen Bestandteile erhält man 31.9 g (95%) XI bzw. 30 g (70%) XII als ölige Rohprodukte. Die Ausbeuten an $(C_2H_5)_3SnCl$ betragen 92 bzw. 88%. XI: ^{31}P -NMR (C_6D_6): –26.4(d), +25.6(d); $^2J(PCP)$ 47 Hz.

Diphenylphosphinomethylphosphin (XIII)

Eine Suspension von 2 g (0.054 mol) $LiAlH_4$ in 80 ml Ether wird bei –15°C unter Rühren mit einer benzolischen Lösung von 18.2 g (0.054 mol) XI versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird eine Std. zum Sieden erhitzt und anschliessend in der Kälte mit Wasser bis zur Bildung eines gut filtrierbaren Niederschlages zersetzt. Nach dem Trocknen der organischen Phase wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp. 110–113°C/0.06 Torr. Ausb.: 5 g (40%). (Gef.: P, 26.82. $C_{13}H_{14}P_2$ ber.: P, 26.67%). ^{31}P -NMR (C_6D_6): –7.7(s), –149.5 (2 doppel-t, $^1J(PH)$ 201, $^2J(PCP)$ 21 Hz); 1H -NMR (C_6D_6): 1.66 (m, 2 H, PCH_2); 2.59 (2 m, 2 H, PH_2 , $^1J(PH)$ 192 Hz); 7.16 (m, 10 H, PC_6H_5).

Phenylphosphinomethylphosphin (XIV)

Wie für XIII beschrieben, resultieren aus 30 g (0.1 mol) XII und 3.8 g (0.1 mol) $LiAlH_4$ 5.4 g (34%) XIV. Sdp. 50–51°C/0.02 Torr. (Gef.: P, 39.29. $C_7H_{10}P_2$ ber.: P, 39.69%). ^{31}P -NMR (unverd.): –40.2 (d, $^1J(PH)$ 208 Hz); –139.0 (t, $^1J(PH)$ 193.7 Hz). 1H -NMR (C_6D_6): 1.37 (m, 2 H, PCH_2); 2.66 (2m, 2 H, PH_2 , $^1J(PH)$ 195 Hz); 4.16 (2 doppel-t, 1 H, PH, $^1J(PH)$ 207.5, $^3J(HPCP)$ 6.8, $^3J(HPCP)$ 8.2 Hz); 7.2 (m, 5 H, PC_6H_5).

Reaktion von V mit Natronlauge

Eine Lösung von 10 g (0.026 mol) V und 2.1 g (0.053 mol) NaOH in 150 ml 75%-igem Ethanol wird 6 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend leicht erwärmt. Es wird eingeeengt, mit 100 ml Wasser versetzt und dreimal mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen der etherischen Lösung und Entfernen des Lösungsmittels resultieren 5.9 g (98.7%) $(C_2H_5)_3SnOH$. Schmp. 50–51°C ([11] 49–61°C).

Umsetzung von II mit Butyllithium und D₂O

20 ml einer 2-molaren Lösung von Butyllithium (0.042 mol) in 60 ml Hexan tropft man bei -70°C zu 15 g (0.042 mol) II im gleichen Lösungsmittel und vervollständigt die Reaktion durch einstündiges Belassen bei Raumtemperatur. Anschliessend fügt man 0.85 g (0.042 mol) D₂O hinzu. Nach Entfernen des LiOD wird das Filtrat eingeeengt und destilliert. Es resultieren folgende Fraktionen:

DCH₂P(O)(OC₂H₅)₂: Sdp. $80^{\circ}\text{C}/9$ Torr; Ausb.: 2.2 g (34.4%). ³¹P-NMR (CHCl₃): 29.9 ppm; IR (kap.): 1245 cm^{-1} ($\nu(\text{P}=\text{O})$), 2120 und 2360 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{D})$).

(C₂H₅)₃SnC₄H₉: Sdp. $90-95^{\circ}\text{C}/9$ Torr ([12] $68-71^{\circ}\text{C}/3.5$ Torr). Ausb. 5 g (30.8%).

Ausserdem wurden 1.7 g (11.3%) unumgesetztes II isoliert.

Reaktion von V mit Phenyllithium und Trimethylchlorsilan

Zu 14 g (0.036 mol) V in 100 ml Ether tropft man bei -65°C 75 ml einer 0.52-molaren (0.039 mol) etherischen Lösung von Phenyllithium. Anschliessend wird 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt, auf -35°C abgekühlt und 4.3 g (0.039 mol) Trimethylchlorsilan zugefügt. Das LiCl wird nach Beendigung der Reaktion abfiltriert und die Lösung destillativ aufgearbeitet, wobei man neben 3.7 g (33.4%) (C₂H₅)₃SnC₆H₅ vom Sdp. $107-109^{\circ}\text{C}/3$ Torr ([13] $130-131^{\circ}\text{C}/14$ Torr) 6.5 g (64.7%) (CH₃)₃SiCH₂P(O)(OC₂H₅)C₆H₅ erhält. Sdp. $85-88^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr; (Gef.: C, 56.54; H, 8.37. C₁₂H₂₁O₂PSi ber.: C, 56.21; H, 8.26%) IR (kap.): 1233 cm^{-1} ($\nu(\text{P}=\text{O})$); ³¹P-NMR (CHCl₃): 41.6 ppm; ¹H-NMR (CDCl₃): 0.02 (s, 9 H, SiCH₃); 1.12 (t, 3 H, POCH₃, ³J(HCCH) 7 Hz); 1.52 (m, 2 H, SiCH₂); 3.72 (m, 2 H, POCH₂).

Phosphinomethyl-triethylstannan (XV)

Eine Suspension von 1.1 g (0.029 mol) LiAlH₄ in 80 ml Ether wird bei -40°C unter Rühren mit 13.7 g (0.038 mol) II, gelöst in 80 ml Ether, versetzt. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird unter Kühlung mit Wasser zersetzt, filtriert und der nach dem Einengen des getrockneten Filtrats verbleibende Rückstand destilliert. Man erhält 5.3 g (54.6%) XV. Sdp. $85-90^{\circ}\text{C}/6$ Torr. (Gef.: C, 32.83; H, 7.98; P, 11.87. C₇H₁₉PSn ber.: C, 33.25; H, 7.57; P, 12.25%) IR (kap.): 2285 cm^{-1} ($\nu(\text{P}-\text{H})$); ³¹P-NMR (unverd.): -144.2 (t, ¹J(PH) 188.2 Hz).

[(2-Ethyl-phenylphosphonyl-1-propyl)-ethoxy]-triethylstannan (XVI)

16.4 g (0.042 mol) V und 3.1 g (0.043 mol) Butyraldehyd werden ohne Lösungsmittel 5 Std. auf $80-90^{\circ}\text{C}$ erwärmt anschliessend destilliert man das Reaktionsprodukt. Es resultieren 11 g (56.6%) XVI als gelbliche Flüssigkeit. Sdp. $131-132^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr. (Gef.: C, 51.29; H, 7.93; P, 7.14. C₁₉H₃₅O₃PSn ber.: C, 49.49; H, 7.65; P, 6.72%) IR (kap.): 1226 cm^{-1} ($\nu(\text{P}=\text{O})$).

[(2-Diethyl-phosphono-1-trichlormethyl)-ethoxy]-triethylstannan (XVII)

Man erhält XVII als gelbe Flüssigkeit aus 10 g (0.028 mol) II und 4.1 g (0.028 mol) Chloral in einer exothermen Reaktion, die durch 5-stündiges Erwärmen auf $60-70^{\circ}\text{C}$ vervollständigt wird. Sdp. $109-110^{\circ}\text{C}/0.15$ Torr. Ausb.:

8 g (56.7%). (Gef.: C, 31.74; H, 6.18; P, 6.56; Cl, 19.63. $C_{13}H_{28}O_4Cl_3PSn$ ber.: C, 30.96; H, 5.60; P, 6.14; Cl, 21.09%.) IR (kap.): 1240 cm^{-1} ($\nu(P=O)$).

N-Phenyl-N-[(2-diethylphosphono-1-oxo)-ethyl]-amino-triethylstannan (XVIII)

Eine Mischung aus 7 g (0.02 mol) II und 2.3 g (0.02 mol) Phenylisocyanat werden 10 Stdn. auf $60-70^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschliessend wird mit 20 ml Ether versetzt und von ausgefallenen Nebenprodukten (Isocyanursäure-triphenylester) abfiltriert. Nach dem Abdestillieren des Ethers bleibt XVIII als gelbes Öl zurück, das nicht destilliert werden konnte. Ausb.: 6.3 g (67.8%). (Gef.: C, 46.73; H, 7.12; P, 6.07. $C_{18}H_{32}NO_4PSn$ ber.: C, 45.41; H, 6.78; P, 6.51%.) IR (kap.): 1720 cm^{-1} ($\nu(C=O)$), keine C=N-Absorption.

N-Phenyl-N-[(2-ethyl-phenylphosphonyl-1-oxo)-ethyl]-aminotriethylstannan (XIX)

Analog XVIII resultieren aus 11.2 g (0.029 mol) V und 3.4 g (0.029 mol) Phenylisocyanat 12 g (82%) XIX als gelbes, nicht destillierbares Öl. (Gef.: C, 52.75; H, 6.21; P, 5.79. $C_{22}H_{32}NO_3PSn$ ber.: C, 51.97; H, 6.35; P, 6.10%.) IR (kap.): 1700 cm^{-1} ($\nu(C=O)$), keine C=N-Absorption.

Literatur

- 1 H. Weichmann, G. Quell und A. Tzschach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 (a) H. Weichmann und A. Tzschach, *J. Prakt. Chem.*, 318 (1976) 87.; (b) H. Weichmann und A. Tzschach, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) 61.
- 3 (a) G.J.M. van der Kerk und J.G. Noltes, *J. Appl. Chem.*, 9 (1959) 179; (b) G.J.M. van der Kerk und J.G. Noltes, *ibid.*, 9 (1959) 176; (c) D.J. Peterson, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 215; (d) J.G. Noltes, F. Verbeek und H.M.J.C. Creemers, *Organometal. Chem. Syn.*, 1 (1970/1971) 57.
- 4 D. Seyferth, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 1379.
- 5 D. Seyferth, S.B. Andrews und R.L. Lambert Jr., *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 69.
- 6 (a) Y. Sato, Y. Ban und H. Shirai, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 4373; (b) R.D. Taylor und J.L. Wardell, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 15. c) [1].
- 7 (a) J. Omae, S. Onishi und S. Matsuda, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 623; (b) S. Matsuda und N. Nomura, *ibid.*, 25 (1970) 101; (c) E.J. Bulten, H.F.M. Gruter und H.F. Martens, *ibid.*, 117 (1976) 329.
- 8 M. Gielen und J. Nasielski, in A.K. Sawyer (Ed.), *Organotin Compounds*, Vol. 3, Marcel Dekker, New York, 1972, S. 629.
- 9 M. Pereyre und J.C. Pommier, in D. Seyferth (Ed.) *Journal of Organometallic Chemistry Library*, Vol. 1, Elsevier, 1976, S. 183.
- 10 (a) C. Servens und M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) C4; (b) E.W. Abel und R.J. Rowley, *ibid.*, 84 (1975) 199.
- 11 G.J.M. van der Kerk und J.G.A. Luijten, *J. Appl. Chem.*, 6 (1956) 49.
- 12 M.F. Shostakovski, N.V. Komarov, A.M. Sklyanova und A.V. Suvorova, *Dokl. Akad. Nauk SSR*, 176 (1967) 356.
- 13 H. Hashimoto und Y. Marimoto, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 271.