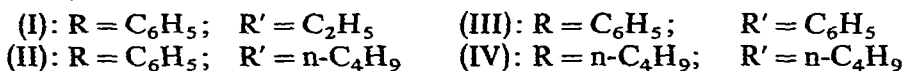
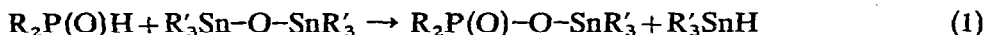


SHORT COMMUNICATION

Zur Reaktion sekundärer Phosphinoxide mit Bis(triorganozinn)oxiden

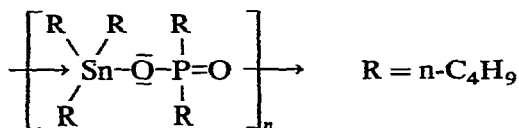
Die Reaktion acider Verbindungen mit Bis(triorganozinn)oxiden wird häufig zur Synthese verschiedenartiger Organozinnverbindungen verwendet¹. Während entsprechende Umsetzungen unter Einsatz der Phosphinsäuren zu Phosphinsäurestannylestern führen^{2,3,4}, vermag auch $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PH}$ mit $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn-O-Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ in analoger Weise zu dem (Tri-*n*-butylstannyl)di-*n*-butylphosphin⁵ zu reagieren.

Die gegenüber Dibutylphosphin wesentlich P-H-aciden arylsubstituierten prim. oder sek. Phosphine⁶, wie Monphenyl- bzw. Diphenylphosphin, kondensieren mit Bis(tributylzinn)oxid schon bei Zimmertemperatur und bilden in guten Ausbeuten $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ ^{7,2} bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}[\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ als destillierbare farblose Flüssigkeiten. Die Reaktion sek. Phosphinoxide $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ ⁸ und $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ ⁹ mit Bis(triorganozinn)oxiden verläuft hingegen nicht unter Kondensation zu Phosphinigsäurestannylestern, sondern führt entsprechend der allgemeinen Gl. (1) zu Phosphinsäurestannylestern (I-IV) und Triorganozinnhydriden.



Als Nebenreaktion wird, besonders im Falle der Bildung von (III) und (IV), eine Dehydrierung des Triorganozinnhydrids $\text{R}'_3\text{SnH}$ zum Distannan $\text{R}'_6\text{Sn}_2$ beobachtet. Die Umsetzungen nach Gl. (1) werden bei Raumtemperatur in Äther bzw. Benzol oder ohne Lösungsmittel durchgeführt, sie verlaufen exotherm und sind allgemein für aromatisch- und aliphatischsubstituierte sek. Phosphinoxide anwendbar.

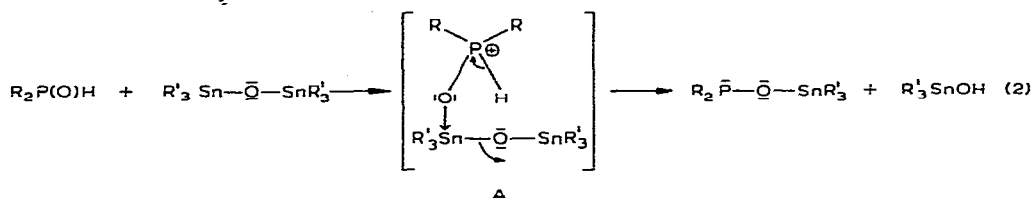
(I) und (II) fallen kristallin an und zeigen mit authentischen Präparaten keine Schmelzpunktsdepressionen. Die entsprechend Gl. (1) gebildeten Zinnhydride werden nach Destillation IR-spektroskopisch identifiziert [$\nu(\text{Sn-H})$ 1812 cm^{-1} bzw. 1813 cm^{-1} für $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$ ^{5,10}; $\nu(\text{Sn-H})$ 1816 cm^{-1} für $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$ ¹⁰]. Für das Entstehen von (III) läßt sich an Stelle des hier auftretenden Triphenylzinnhydrids nur das Dehydrierungsprodukt, das Hexaphenyldistannan isolieren. (IV) wird an Hand des IR-Spektrums näher charakterisiert. Zum Vergleich wird (IV) aus Dibutylphosphinsäure und Bis(tributylzinn)oxid hergestellt. Es ist ein hochviskoses, farbloses, in Benzol tetramer lösliches Öl. Infolge Assoziation gemäß:



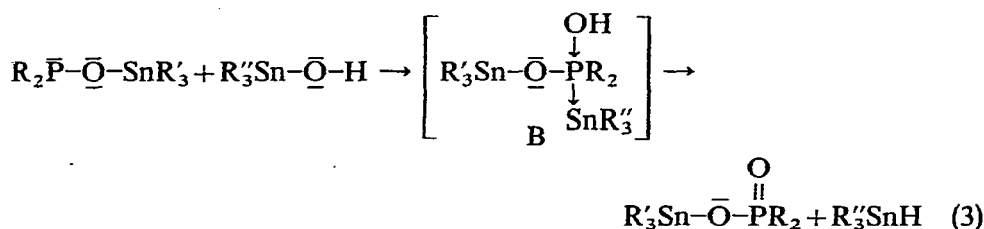
tritt die P=O-Valenzschwingungsbande im kapillar vermessenen IR-Spektrum bei relativ niedrigen Wellenzahlen (1148 cm^{-1}) auf und ist somit zur Charakterisierung von (IV) gut geeignet.

Für die formal in einer Hydridübertragung vom "aciden" Phosphinioxid auf eine Triorganozinngruppe bestehende Reaktion nach Gl. (1) ist ein Übergangszustand A relativ niedriger Aktivierungsenergie anzunehmen, wobei eine Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem nucleophilen O-Atom des sek. Phosphinoxids und dem elektrophilen Sn-Atom zu diskutieren ist. Die potentielle Fähigkeit der Zentralatome in Organozinnverbindungen zur Oktetaufweitung wurde in der neueren Literatur an zahlreichen Beispielen belegt¹¹.

Die Stabilisierung von A erfolgt unter Bildung eines Phosphinigsäurestannylesters und Triorganozinnhydroxids gemäß Gl. (2).



Diese Intermediärprodukte reagieren, wie sich in einer separaten Umsetzung beweisen läßt, unter analogen Bedingungen, d.h. in Äther und bei Raumtemperatur im Sinne einer Redoxreaktion zu Phosphinsäure-stannylester und Triorganozinnhydrid entsprechend Gl. (3).



So reagiert erwartungsgemäß Triäthylzinnhydroxid mit Diphenylphosphinigsäure-triäthylstannylester zu $(C_2H_5)_3SnH$ und $(C_6H_5)_2P(O)-O-Sn(C_2H_5)_3$ ². Die entsprechende Umsetzung unter Verwendung des Diphenylphosphinigsäure-tri-n-butylstannylesters führt zu $(C_2H_5)_3SnH$ und $(C_6H_5)_2P(O)-O-Sn(C_4H_9)_3$ ^{2,7}. Eine Reaktion zu Tributylzinnhydrid und Diphenylphosphinsäure-triäthylstannylester, die ebenfalls möglich wäre, ist auszuschließen.

Die Stabilisierung des Übergangszustandes B erfolgt sicher durch Eliminierung der schwächer gebundenen Triorganozinngruppe als Hydrid, da diese im Gegensatz zur R'_3Sn-O -Gruppe nur σ -Bindungscharakter besitzt.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Arbeiten werden unter Argon ausgeführt. Äther und Benzol werden vor Verwendung jeweils über Benzophenon-natrium destilliert.

(1). Organozinn-phosphine

(a). (Tri-n-butylstannyl)diphenylphosphin. $(C_6H_5)_2PH$ (11.5 g) und 17.1 g $(C_4H_9)_3Sn-O-Sn(C_4H_9)_3$ werden in einem Schlenk-Gefäß 4 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Das auf der Oberfläche gebildete Wasser wird i. Vak. abdestilliert. Nach destillativer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man 20.8 g (70.9 % d. Th.) $(C_4H_9)_3Sn-P(C_6H_5)_2$; Sdp. 160–163°/0.01^{2,7}.

(b) *Bis(tri-n-butylstannyl)phenylphosphin*: $C_6H_5PH_2$ (3.6 g) und 19.5 g $(C_4H_9)_3Sn-O-Sn(C_4H_9)_3$ werden im Ölbad auf 150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird wie zuvor beschrieben zu $[(C_4H_9)_3Sn]_2PC_6H_5$ aufgearbeitet. Ausbeute 18 g (80% d. Th.); Sdp. $178-181^\circ/0.01$ (Gef.: C, 52.11; H, 8.63; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 692. $C_{30}H_{59}PSn_2$ ber.: C, 52.35; H, 8.66%; Mol.-Gew., 688.2.)

(2). *Phosphinsäure-stannylester* $R_2P(O)-O-SnR'_3$, (I)–(IV)

(I)–(IV) werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt: Zu dem jeweiligen sek. Phosphinoxid^{8,9} bzw. dessen Lösung in Äther oder Benzol gibt man unter Rühren Distannoxan. Nach kurzer Zeit entstehen in exothermer Reaktion (I)–(IV) sowie die Zinnhydride R'_3SnH . (I)–(III) werden abfiltriert (im Falle einer lösungsmittelfreien Umsetzung nach Zugabe von Äther) und die Lösungen durch Destillation i. Vak. zu R'_3SnH aufgearbeitet. Aus dem Benzolfiltrat von (III) wird $(C_6H_5)_6Sn_2$ nach Einengen der Lösung und Zugabe von Äthanol isoliert. Siehe Tabelle 1.

TABELLE 1

DARSTELLUNG PHOSPHINSÄURE-STANNYLESTER (I)–(IV)

Ver- bdg.	Ausgangssubstanzen		Lösungs- mittel (ml)	Ausb. in g (% d. Th.) und physik. Daten a: von (I)–(IV) b: von R'_3SnH
	$R_2P(O)H$ (g)	$(R'_3Sn)_2O$		
(I)	R = C_6H_5 (4.7)	R' = C_2H_5 (10.0)	Äther (30)	a: 10.0 (98.8); Schmp. $246-247^\circ$ (Ref. 2) b: 3.6 (74.2); Sdp. $80^\circ/50$
	(5.1)	(10.9)	ohne	a: 10.4 (94.9) b: 4.5 (85.8); $\nu(SnH)$ 1816 cm^{-1} (Ref. 10)
(II)	R = C_6H_5 (5.6)	R = n- C_4H_9 (16.5)	Äther (30)	a: 14.0 (99.7); Schmp. 218° (Ref. 2, 7) b: 7.0 (86.7); Sdp. $80-81^\circ/1$
	(2.8)	(8.3)	ohne	a: 6.5 (92.1) b: 2.6(64.2); $\nu(SnH)$ 1822 cm^{-1} (Ref. 5, 10)
(III)	R = C_6H_5 (4.6) (4 Stdn. unter Rückfluß kochen)	R' = C_6H_5 (16.4)	Benzol (40)	a: 9.7 (74.8); Schmp. 250° (Ref. 4, 7) b: als $(C_6H_5)_6Sn_2$ 7.9 (98.6); Schmp. und Misch-Schmp. 232°
(IV)	R = n- C_4H_9 (3.7)	R' = n- C_4H_9 (13.6)	ohne	a und b IR-spektroskopisch identifiziert. Reaktionsgemisch läßt sich nur unter Zer- setzung von b trennen.

(3). *Di-n-butylphosphinsäure-tri-n-butylstannylester* (IV)

$(C_4H_9)_2P(O)OH$ (6.2 g) und 10.4 g $(C_4H_9)_3Sn-O-Sn(C_4H_9)_3$ werden in 120 ml Benzol bis zur Beendigung der Wasserbildung am Wasserabscheider erhitzt. Nach Einengen des Reaktionsgemisches wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausbeute 12.0 g (IV) (73.8% d. Th.); Sdp. $200-235^\circ/0.01$ (Gef.: C, 50.08; H, 9.61. Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 1812. $C_{20}H_{45}PSnO_2$ ber.: C, 49.69; H, 9.36%; Mol.-Gew., 467.3.) IR-Spektrum von (IV); 412 m, 478 s, 485 s, 520 m, 540 s, 560 s, 615 s, 675 m, 700 m, 715 s, 725 s, 806 s, 830 Sh, 842 m, 882 s, 1023 Sh, 1072 st, 1148 sst, 1190 Sh, 1225 m, 1280 s, 1320 s, 1356 s, 1387 m, 1423 m, 1475 st, 2875 st, 2950 sst cm^{-1} (s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sh = Schulter).

(4). *Umsetzung von Triäthylzinnhydroxid mit Phosphinigsäure-stannylester*

Phosphinigsäure-stannylester sind allgemein aus $R_2P(O)H$ und $R'_3Sn-N(C_2H_5)_2$ zugänglich. $(C_6H_5)_2P-O-Sn(C_2H_5)_3$, Sdp. $145-7^\circ/0.01$, Schmp. $54-7^\circ$ (aus n-Hexan); $(C_6H_5)_2P-O-Sn(C_4H_9)_3$, Sdp. $160-2^\circ/0.01$. Über Einzelheiten wird an anderer Stelle berichtet, vgl. auch Ref. 12.

(a). $(C_6H_5)_2P(O)-O-Sn(C_2H_5)_3$ (I). Zu einer Lösung von 8.2 g $(C_6H_5)_2P-O-Sn(C_2H_5)_3$ in 30 ml Äther werden langsam unter Rühren 4.5 g $(C_2H_5)_3SnOH^{13}$ gegeben. Nach 2-stdg. Rühren wird (I) abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausbeute 8.6 g (98.6% d.Th.); Schmp. und Misch-Schmp. $246-247^\circ$. Das Filtrat liefert nach Destillation i. Vak. 3.8 g $(C_2H_5)_3SnH$ (91.0% d.Th.); Sdp. $80^\circ/50$.

(b). $(C_6H_5)_2P(O)-O-Sn(C_4H_9)_3$ (II). Analog (4a) werden 8.2 g $(C_6H_5)_2P-O-Sn(C_4H_9)_3$ mit 3.7 g $(C_2H_5)_3SnOH$ umgesetzt. Nach Einengen des Reaktionsgemisches und Abdestillieren von $(C_2H_5)_3SnH$ wird der Rückstand mit Methanol digeriert. (II) wird abfiltriert und aus Brombenzol/Methanol umkristallisiert. Ausbeute 8.0 g (94.5% d.Th.); Schmp. und Misch-Schmp. $217-218^\circ$.

*Institut für Anorganische Chemie
der Universität Halle/S. (DDR)*

K. ISSLEIB
B. WALTHER

- 1 R. K. INGHAM, S. D. ROSENBERG UND H. GILMAN, *Chem. Rev.*, 39 (1960) 459.
- 2 J. G. M. CAMPBELL, G. W. A. FOWLES UND L. A. NIXON, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1389.
- 3 C. J. STERN, JR., *U.S. Pat.* 3,179,676, April 20, 1965, Appl. March 28, 1961; 4pp., *Chem. Abstr.*, 63 (1965) 2999g.
- 4 H. KUBO, *Agr. Biol. Chem. (Tokyo)*, 29 (1965) 43, *Chem. Abstr.* 63 (1965) 7032b.
- 5 W. P. NEUMANN, B. SCHNEIDER UND R. SOMMER, *Ann. Chem.*, 692 (1966) 1.
- 6 K. ISSLEIB UND R. KÜMMEL, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 84.
- 7 H. SCHUMANN, H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 159.
- 8 B. B. HUNT UND B. C. SAUNDERS, *J. Chem. Soc.*, (1957) 2413.
- 9 M. SANDER, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1220.
- 10 H. KRIEGSMANN UND H. GEISSLER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 323 (1963) 170.
- 11 R. C. POLLER, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 312; daselbst weitere Literaturzitate.
- 12 K. ISSLEIB UND B. WALTHER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 59.
- 13 N. A. MATWIYOFF UND R. S. DRAGO, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 393.

Eingegangen den 2. März 1967

J. Organometal. Chem., 10 (1967) 177-180