

PHOSPHINIGSÄURE-SILYL-, -GERMANYL-, -STANNYLESTER DES TYPES $(R_2P-O)_nER'_{4-n}$

K. ISSLEIB UND B. WALTHER

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle/Saale (DDR)

(Eingegangen den 25. November 1969)

SUMMARY

Phosphinous acid esters of the type $(R_2P-O)_nER'_{4-n}$ ($E = Si, Ge, Sn$) are prepared by three different methods: 1. reaction of the alkali-phosphinites with R'_3ECl , 2. reaction of the sec-phosphine oxides with organochlorosilanes in the presence of triethylamine, 3. reaction of the sec-phosphine oxides with organotin amides. The reactions of these compounds with H_2O_2 , sulfur, H_2O , CH_3I , $HgBr_2$, $SOCl_2$, CS_2 and isothiocyanates are described and their structure and reactivity are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

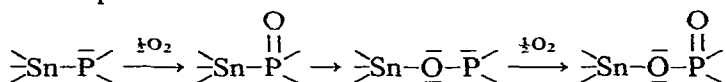
Phosphinigsäure-ester des Typs $(R_2P-O)_nER'_{4-n}$ ($E = Si, Ge, Sn$) werden nach drei verschiedenen Methoden dargestellt: 1. Reaktion von Alkali-phosphiniten mit R'_3ECl , 2. Umsetzung sek. Phosphinoxide mit Organochlorsilanen in Gegenwart von Triäthylamin, 3. Umsetzung sek. Phosphinoxide mit Organozinn-amiden. Die Reaktionen dieser Verbindungen mit H_2O_2 , Schwefel, H_2O , CH_3I , $HgBr_2$, $SOCl_2$, CS_2 und Isothiocyanaten werden beschrieben und ihre Struktur und Reaktivität diskutiert.

EINLEITUNG

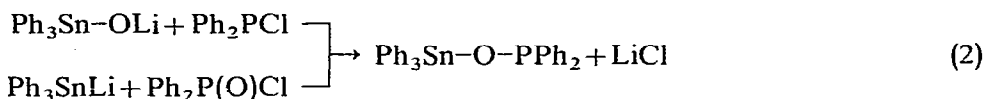
Zahlreiche Publikationen der letzten Jahre zeugen von grossem Interesse, das sowohl kovalente IVb-Element-Phosphor^{III}¹⁻⁷ als auch -Phosphor^V-Bindungen^{3-6,8-13} beanspruchen. Im Gegensatz dazu berichten nur wenige Autoren über gezielte Versuche, Verbindungen mit der Struktureinheit IVb-Element-O-P^{III} [bzw. der isomeren Form IVb-E-P(O)] zu synthetisieren. Zur Darstellung dieser Verbindungsklasse* erschien entweder die partielle Oxidation der IVb-Element-P^{III}-Bindung oder die Umsetzung von Reaktionspartnern, die bereits am P- bzw. IVb-Atom ein Sauerstoffatom in geeigneter Weise fixiert enthalten aussichtsreich. Für den ersten Fall gelang es, am Beispiel der Organozinn-phosphine^{6,8} nachzuweisen, dass die Oxidation stets unter Aufnahme zweier Sauerstoffatome pro Sn-P-Bindung

* Spezielle Synthesen der Bis(trifluoromethyl)phosphinigsäure-silylester vgl. Lit. Zitat 14.

zu Organozinn-phosphinaten führt. Es wird ein Oxidationsverlauf gemäss Gl. (1), er ist sinngemäss auch für eine Si-P-³ bzw. Ge-P-Bindung⁴ anzunehmen, diskutiert, wobei die zweite Sauerstoffaufnahme vor der ersten begünstigt ist, so dass ausschliesslich das Phosphinat resultiert.



Als Beispiel für den zweiten Fall konnte Diphenylphosphinigsäure-triphenylstannylester⁸ nach Gl. (2) sowohl aus Lithium-triphenylstannolat und Diphenylchlorphosphin als auch aus Diphenylphosphinsäurechlorid und Triphenylstannyllithium* dargestellt werden.

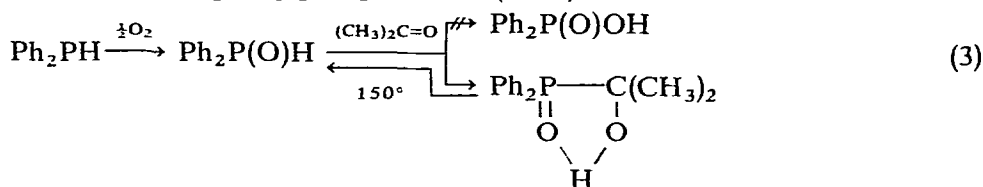


Im Zusammenhang über das Reaktionsverhalten sek. Phosphinoxide $\text{R}_2\text{P(O)H}^{15}$ erwiesen sich diese als geeignete Reaktionspartner für die Darstellung der Phosphinigsäureester des Siliciums, Germaniums und Zinns¹¹

ERGEBNISSE

Sekundäre Phosphinoxide

Diphenylphosphinoxid, das 1957 von Hunt und Saunders¹⁶ beschrieben wurde, ist mit Vorteil durch partielle Oxidation von Diphenylphosphin mit Luft-sauerstoff in Aceton zu erhalten, wobei als Folge der Addition intermediär gebildetes Diphenylphosphinoxides an die Ketogruppe des Acetons quantitativ (α -Hydroxyisopropyl)diphenylphosphinoxid¹⁷ resultiert. Offenbar verläuft unter diesen Bedingungen die Addition des Phosphinoxides an die Ketogruppe ungleich rascher als die Weiteroxidation zu Diphenylphosphinsäure (Gl. 3).



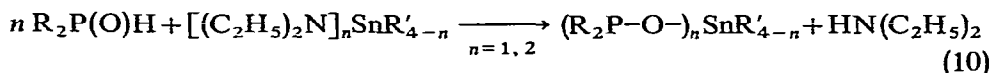
(α -Hydroxyisopropyl)diphenylphosphinoxid¹⁷ ist auf Grund seiner Konstitution thermisch instabil und spaltet durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (141–143°) im Vakuum Aceton ab, wobei das Diphenylphosphinoxid als langsam kristallisierendes Öl erhalten wird. Unter analogen Bedingungen wird Diphenylarsin zu Diphenylarsinsäure oxidiert. Sek. Phosphinoxide weisen, wie vor allem aus ³¹P-NMR- und IR-Spektren hervorgeht, die Struktur (A) auf. Die mögliche Existenz eines Tautomergleichgewichtes entsprechend Gl. (4) ist Gegenstand der Diskussion^{18–20}.



* Bei der analogen Reaktion mit Triphenylsilyllithium resultieren nach unseren Versuchen 93% Hexaphenyldisilan als Ergebnis einer Metall-Halogen-Austauschreaktion.

Reaktionen dargestellten Verbindungen sind identisch und weisen eine typische AB-Struktur mit Signalen bei 55.6; 46.7; -46.7 und -54.8 ppm sowie einer Kopplungskonstanten $J(\text{P-P})$ 216 Hz auf.

Phosphinigsäure-stannylester lassen sich günstig durch Reaktion sek. Phosphinoxide mit Organozinn-amiden gemäss Gl. (10) gewinnen (s. Tabelle 1) (Methode C).



(I)–(XIII) sind farblose, sehr luftempfindliche, unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten von z.T. hoher Viskosität oder gut kristallisierende Substanzen, die in protonenfreien Lösungsmitteln, wie Benzol, Diäthyläther oder Tetrahydrofuran gut löslich sind. Nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen liegen (I)–(X) in Benzol monomer, (XI)–(XIII) hingegen assoziiert vor.

TABELLE 1

PHOSPHINIGSÄURE-ESTER DES TYPES $(\text{R}_2\text{P-O})_n\text{ER}'_{4-n}$

Nr.	Verbindung ^a	Sdp. [°C(mm)] oder Schmp. (°C)	Methode	Ausb. in g (% d.Th.)	Chem. Verschiebung δ (ppm) ^b
(I)	$\text{Bu}_2\text{P-O-SiMe}_3$	99–101 (12)	A	12.0 (67)	-116.0
			B	17.4 (81)	
(II)	$(\text{Bu}_2\text{P-O})_2\text{SiMe}_2$	104–107 (0.01)	B	13.5 (78)	-117.7
(III)	$(\text{Bu}_2\text{P-O})_3\text{SiMe}$	128–130 (0.01)	B	7.0 (73)	-119.0
(IV)	$\text{Bu}_2\text{P-O-SiPh}_3$	165–167 (0.01)	B	14.9 (71)	-122.8
(V)	$\text{Ph}_2\text{P-O-SiMe}_3$	103–106 (0.5)	A	6.5 (60)	-94.1
			B	20.0 (87)	
(VI)	$(\text{Ph}_2\text{P-O})_2\text{SiMe}_2$	215–221 (0.5)	B	14.1 (72)	-98.1
(VII)	$(\text{Ph}_2\text{P-O})_3\text{SiMe}$	Nicht dest. Öl	B		-97.7
(VIII)	$\text{Ph}_2\text{P-O-SiPh}_3$	85–88 (Hexan)	B	5.8 (85)	-98.0
(IX)	$\text{Bu}_2\text{P-O-GeBu}_3$	136–138 (1)	A	10.5 (72)	-116.8
(X)	$\text{Bu}_2\text{P-O-SnBu}_3$	165–167 (1)	A	12.9 (71)	-65.6
			C	9.1 (76)	
(XI)	$\text{Ph}_2\text{P-O-SnEt}_3$	145–147 (0.01) 54–57 (Hexan)	C	15.0 (80)	-73.4
(XII)	$\text{Ph}_2\text{P-O-SnBu}_3$	160–162 (0.01)	C	10.5 (78)	
(XIII)	$(\text{Ph}_2\text{P-O})_2\text{SnBu}_2$	109–113 (Benzol/Hexan)	C	7.0 (48)	

^a Me = CH₃; Et = C₂H₅; Bu = n-C₄H₉; Ph = C₆H₅. ^b Bezogen auf 85-proz. wässrige Orthophosphorsäure.

Reaktionen der Phosphinigsäure-ester

(I)–(XIII) werden als Derivate des kovalent dreibindigen Phosphors gemäss Gl. (11) durch Oxidationsmittel (H₂O₂ in Äthanol/Wasser) bzw. Schwefel in die entsprechenden Phosphinsäurederivate überführt (s. Tabelle 2).

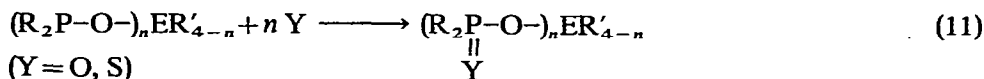
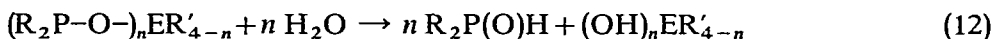


TABELLE 2

THIONOPHOSPHINSÄURE-SILYL- UND -STANNYLESTER

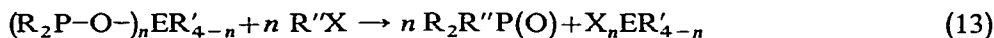
Nr.	Verbindung	Ausb. in % d.Th.	Eigenschaften
(XIV)	Bu ₂ P(S)O-SiMe ₃	73	Farbl., ölige Flüssigkeit, Sdp. 123–125° (4 mm)
(XV)	Bu ₂ P(S)O-SiPh ₃	74	Farbl. Kristalle, Sdp. 212° (0.01 mm) Schmp. 40° (Äthanol) lösl.: Benzol, Toluol, Äthanol schwerlösl.: n-Hexan
(XVI)	Ph ₂ P(S)O-SiMe ₃	81	Farbl. Kristalle, Schmp. 81–82° (n-Hexan)
(XVII)	[Ph ₂ P(S)O-] ₂ SiMe ₂	82	Farbl. Nadeln, Schmp. 124–125° (Benzol/n-Hexan), lösl.: CHCl ₃ , Benzol, Äther, Aceton, schwerlösl.: Methanol, n-Hexan
(XVIII)	[Ph ₂ P(S)O-] ₃ SiMe	39	Farbl. grobkristalline Substanz, Schmp. 183–185° (Benzol/Äther) lösl.: Benzol, Toluol, schwerlösl.: Äther, Äthanol
(XIX)	Ph ₂ P(S)O-SiPh ₃	78	Farbl. Nadeln, Schmp. 143–145° (Benzol/n-Hexan), lösl.: Benzol schwerlösl.: Äthanol, H ₂ O, Petroläther
(XX)	Bu ₂ P(S)O-SnBu ₃	55	Zähes, farbl. Öl, Sdp. 148–152° (0.01 mm)

Die Verseifung der Phosphinigsäure-ester verläuft, wie am Beispiel von (V) gezeigt wird, entsprechend Gl. (12), wobei das sek. Phosphinoxid und die, meist weiterkondensierende, Hydroxiverbindung gebildet werden.



Erwartungsgemäss erfolgt die Hydrolyse analog anderer Phosphinigsäure-ester durch den primären Angriff eines Protons am freien Elektronenpaar des Phosphoratoms, so dass im sauren Medium eine ungleich raschere Umsetzung als im neutralen oder basischen Bereich beobachtet wird.

Alkylhalogenide reagieren mit (I)–(XIII) im Sinne einer Arbusov-Reaktion nach Gl. (13) unter Bildung der Phosphinoxide.



So resultieren z.B. aus (V) und CH₃J Diphenylmethylphosphinoxid²² und Trimethyljodsilan, das nach Hydrolyse gaschromatographisch als Hexamethyldisiloxan identifiziert wird.

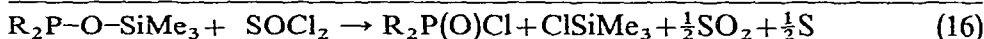
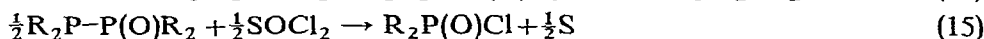
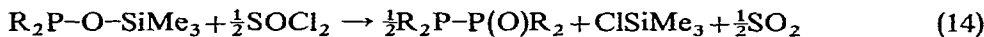
Im Gegensatz zu Phosphinigsäure-alkylestern, die sich thermisch in die isomeren tert. Phosphinoxide umlagern lassen, wird bei entsprechenden Versuchen mit (V) und (X) (auch in Gegenwart katalytischer Jodmengen) keine Isomerisierung beobachtet. Während (V) unverändert zurückerhalten wird, erfolgt für (X) Zersetzung unter Abscheidung elementaren Zinns.

Umsetzungen von Bis(diphenylphosphinigsäure)-dimethylsilylester (VI) mit

NiBr₂, CoBr₂ und CuCl führen zu undefinierten, meist öligen Produkten. Lediglich die Reaktion mit HgBr₂ in Benzol (Molverhältnis 2/1 liefert einen Komplex der erwarteten Zusammensetzung (Ph₂P-O-)₂SiMe₂·HgBr₂.

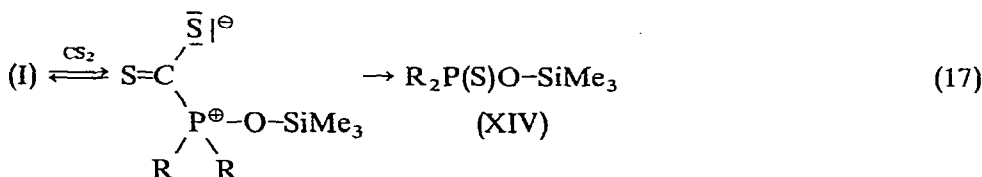
Nahezu alle Heterosiloxane liefern mit Thionylchlorid übersichtliche Abbaureaktionen, die zum Konstitutionsbeweis herangezogen werden²³. Im Gegensatz dazu reagieren die Phosphinigsäure-silylester (I) und (V), wie die Gl. (14)–(16) demonstrieren, komplizierter; es resultieren Phosphinsäurechlorid, Trimethylchlor-silan, Schwefeldioxid und Schwefel.

Die Umsetzungen werden lösungsmittelfrei ausgeführt und verlaufen zu Beginn äusserst heftig unter SO₂-Entwicklung. Nachdem *ca.* die Hälfte SOCl₂ zugesetzt ist, beginnt die Schwefelabscheidung, während gleichzeitig die SO₂-Entwicklung aufhört. Die Beobachtungen sind durch folgenden Reaktionsverlauf zu interpretieren.



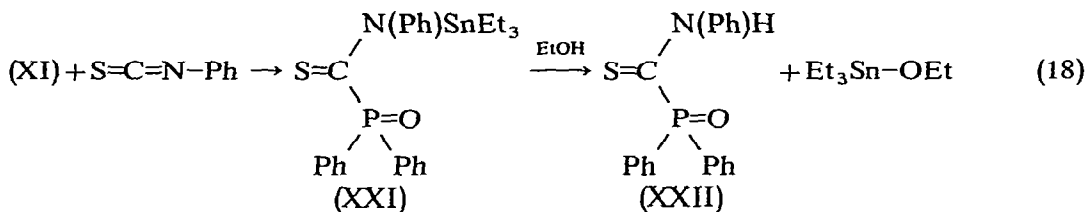
Es war zu erwarten, dass Phosphinigsäure-ester der IVb-Elemente mit Substanzen, die über elektrophile Zentren verfügen, wie Schwefelkohlenstoff, Isothiocyanate und Isocyanate in Wechselwirkung treten können. Der Primärschritt dieser Reaktion ist durch den Angriff des nucleophilen Phosphoratoms auf das elektrophile C-Atom des Partners gekennzeichnet und führt zu einer Betainstruktur. So reagiert Diphenylphosphinigsäure-trimethylsilylester (V) mit CS₂ exotherm unter intensiver Rotfärbung. Auch nach längerem Erhitzen werden die Ausgangskomponenten unverändert zurückerhalten.

Im Gegensatz dazu resultieren bei der analogen Umsetzung mit Dibutylphosphinigsäure-trimethylsilylester (I) 51 % Dibutylthionophosphinsäure-trimethylsilylester (XIV) und ein rotbraunes hochviskoses Öl. Im Falle von (V) führt die Reaktion lediglich zum Betain, (I) hingegen liefert über diese Primärstufe hinaus unter Oxidation (XIV) (Gl. 17).

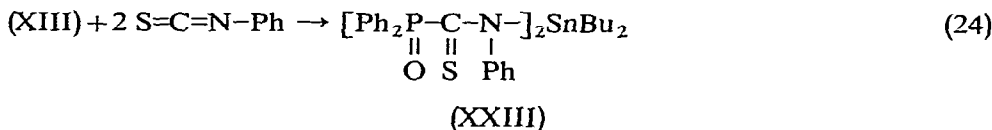


Phosphinigsäure-IVb-ester und Isothiocyanate reagieren spontan unter Wärmentwicklung und intensiver Gelbfärbung. Während die Umsetzung von Dibutylphosphinigsäure-trimethylsilylester (I) mit Methylisothiocyanat reversibel zur Bildung einer Betainstruktur führt und die Ausgangskomponenten bei der Destillation zurückerhalten werden, erfolgt zwischen Diphenylphosphinigsäure-triäthylstannylester (XI) und Phenylisothiocyanat eine irreversible Addition des Esters an die C=N-Doppelbindung unter Bildung von [(Triäthylstannyl)phenylthiocarbonyl]diphenylphosphinoxid (XXI). (XXI) ist ein übelriechendes, hochviskoses gelbes Öl, das sich jedem Kristallisationsversuch widersetzt. Zusatz von Äthylalkohol führt zur sol-

volytischen Spaltung der Sn-N-Bindung, so dass (Phenylthiocarbamoyl)diphenylphosphinoxid (XXII) und Triäthyläthoxyzinn erhalten werden Gl. (18).



(XXII) ist ebenfalls durch Umsetzung von Diphenylphosphinoxid mit Phenylisothiocyanat zugänglich. Im IR-Spektrum erscheint $\nu(\text{P}=\text{O})$ bei 1180 cm^{-1} und $\nu(\text{N}-\text{H})$ bei 3245 cm^{-1} . Analog reagieren Bis(diphenylphosphinigsäure)-dibutylstannylester (XIII) und Phenylisothiocyanat (Molverhältnis 1/2) in ätherischer Lösung gemäss Gl. (24) zu *N,N*-Dibutylstannylbis[(phenylthiocarbamoyl)diphenylphosphinoxid] (XXIII).



(XXIII) ist eine intensiv gelbe, feinkristalline Substanz, für die der undefinierte Festpunkt, die Hydrolysebeständigkeit sowie die Lage der $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingungsbande bei 1160 cm^{-1} auf Assoziationseffekte hinweisen.

DISKUSSION

Spektren und Reaktionsverhalten von (I)–(XIII) beweisen in Übereinstimmung mit anderen Autoren⁸ für diese Verbindungsklasse die Phosphinigsäure-ester-Struktur und schliessen das Vorliegen isomerer tert. Phosphinoxide des Typs $[\text{R}_2\text{P}(\text{O})]_n\text{ER}'_{4-n}$ aus. Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen erwartungsgemäss nur ein Resonanzsignal, dessen hohe negative chemische Verschiebung (s. Tabelle 1) eindeutig im Bereich von P-Verbindungen der Koordinationszahl drei liegt²⁴. Für den Fall isomerer tert. Phosphinoxide wären chemische Verschiebungen oberhalb -60 ppm zu erwarten. Die IR-Spektren bestätigen diese Aussage, da sie von 1150 – 1250 cm^{-1} keine $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingungsbande zeigen. Andererseits sind im Falle der Silylester zwischen 960 und 970 cm^{-1} —dem Erwartungsbereich der $\text{P}-\text{O}-\text{Si}$ -Valenzschwingungsbande—starke Absorptionsbanden zu beobachten.

Auf Grund der gegenüber den IVb-Elementen grösseren Elektronegativität des Phosphors ist für (I)–(XIII) eine induktive Verringerung der σ -Elektronendichte am IVb-Element zu erwarten. Eine mesomere Beeinflussung der $p_\pi-d_\pi$ -Bindung zwischen IVb-Element und Sauerstoffatom hingegen sollte eine untergeordnete Bedeutung haben, da die Existenz von π -Bindungen in kovalent dreibindigen Phosphorverbindungen fragwürdig erscheint. Wie jedoch gezeigt wurde, werden die $3d$ -Orbitale durch formal positive Ladungen am Phosphoratom so kontrahiert, dass eine signifikante Überlappung mit p_π -Orbitalen möglich wird²⁵.

Im Falle einer nucleophilen Bestätigung des Phosphoratoms der Phosphinig-

säure-ester, wie sie z.B. bei der sauren Hydrolyse und Arbusov-Reaktion sowie den Umsetzungen mit Thionylchlorid, Schwefelkohlenstoff und Isothiocyanaten zu diskutieren ist, wird eine positive Ladung am P-Atom induziert, die eine mesomere Verstärkung der P-O- und Schwächung der IVb-E-O-Bindung zur Folge hat. Eine Stabilisierung erfolgt durch Spaltung der E-O-Bindung, wobei in Übereinstimmung mit den Experimenten zu erwarten ist, dass die Phosphinigsäure-stannylester reaktiver als die -silylester sind.

EXPERIMENTELLES

Alle Experimente werden unter Anwendung einer geeigneten anaeroben Arbeitsmethodik²⁶ ausgeführt. Lösungsmittel werden vor ihrer Verwendung jeweils über Benzophenon-natrium destilliert.

(α -Hydroxyisopropyl)diphenylphosphinoxid¹⁷

Durch eine Lösung von 30 g Diphenylphosphin in ca. 200 ml Aceton wird ein trockener Luftstrom geleitet. Nach exothermer Reaktion kristallisiert (α -Hydroxyisopropyl)diphenylphosphinoxid in Form farbloser Nadeln. Schmp. (Zers.) 141–143°; Ausb. 35.6 g (85%).

Diphenylphosphinoxid¹⁶

10.0 g (α -Hydroxyisopropyl)diphenylphosphinoxid werden im Ölpumpenvakuum bis zur Beendigung der Acetonentwicklung auf 150–160° erhitzt. Diphenylphosphinoxid bleibt quantitativ als langsam kristallisierendes Öl zurück und wird zumeist unmittelbar weiterverarbeitet. Zur Isolierung kann das Öl in Äther aufgenommen und zur Kristallisation gebracht werden. Schmp. 54–58°; Ausb. 6.4 g (83%).

Phosphinigsäure-IVb-ester

Einzeldaten s. Tabelle 3, Analysen und Molekulargewichte s. Tabelle 4.

Methode A. Das entsprechende Phosphinoxid wird mit einer äquivalenten Menge Kalium in Dioxan bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung erhitzt. Man filtriert die heisse Lösung in einen Tropftrichter und lässt sie bei Raumtemperatur langsam zu der Triorganochlorverbindung des Siliciums, Germaniums oder Zinns in Dioxan tropfen. Nach zweistündigem Erhitzen wird über Kieselgur filtriert und i. Vak. destilliert.

Methode B. Unter Rühren tropft man das unverdünnte bzw. in Benzol gelöste Organochlorsilan zu einer benzolischen Lösung von Triäthylamin und sek. Phosphinoxid, erhitzt einige Stunden und filtriert vom ausgeschiedenen Triäthylaminhydrochlorid, das mehrmals mit Benzol gewaschen wird, ab. Aus dem Filtrat werden die Phosphinigsäure-ester durch Destillation i. Vak. oder Kristallisation aus n-Hexan gewonnen.

Methode C. Unter Rühren wird bei Raumtemperatur das Organozinn-diäthylamid zu dem sek. Phosphinoxid getropft. Nach zwei Stunden zieht man das Diäthylamin i. Vak. ab und erhält (X)–(XIII) durch Destillation i. Vak. bzw. Kristallisation aus Benzol/n-Hexan.

DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Fluck, Stuttgart, für die ^{31}P -NMR-Messungen.

LITERATUR

- 1 G. FRITZ, *Angew. Chem.*, 79 (1966) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 53.
- 2 E. A. CHERNYSHEV UND E. F. BUGERENKO, *Organometal. Chem. Rev. A*, 3 (1968) 469.
- 3 E. W. ABEL UND I. H. SABHERWAL, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 1105.
- 4 E. H. BROOKS, F. GLOCKLING UND K. A. HOOTON, *J. Chem. Soc.*, (1965) 4283.
- 5 H. SCHUMANN UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1049; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 1007.
- 6 J. G. M. CAMPBELL, G. W. A. FOWLES UND L. A. NIXON, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1389.
- 7 H. SCHUMANN, P. SCHWABE UND O. STELZER, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2900.
- 8 H. SCHUMANN, P. JUTZI, A. ROTH, P. SCHWABE UND E. SCHAUER, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 71.
- 9 W. KUCHEN, K. STROLENBERG UND H. BUCHENWALD, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1703.
- 10 H. KUBO, *Agr. Biol. Chem. (Tokyo)*, 29 (1965) 43; *Chem. Abstr.*, 63 (1965) 7032b.
- 11 K. ISSLEIB UND B. WALTHER, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 177.
- 12 R. E. RIDENOUR UND E. E. FLAGG, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 393.
- 13 C. J. STERN, JR., *U.S. Pat.* 3.179.676, April 20, 1965, Appl. March 28, 1961; pp. 4; *Chem. Abstr.*, 63 (1965) 2999g.
- 14 A. B. BURG UND J. S. BASI, *J. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3361.
- 15 K. ISSLEIB UND B. WALTHER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 88.
- 16 B. B. HUNT UND B. C. SAUNDERS, *J. Chem. Soc.*, (1957) 2413.
- 17 UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGIE AUTHORITY, *Fr. Pat.* 1.314.706, Jan. 11 (1963), *Chem. Abstr.*, 59 (1963) 1682 e.
- 18 S. G. WARREN, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 606.
- 19 K. ISSLEIB, B. WALTHER UND E. FLUCK, *Z. Chem.*, 8 (1968) 67.
- 20 D. K. BERLIN UND G. B. BUTLER, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 243.
- 21 M. FRITZSCHE, H. HASENRODT UND F. KORTE, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 171, 1681.
- 22 H. SCHUMANN, H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 159.
- 23 H. SCHMIDBAUER, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 201.
- 24 E. FLUCK, *Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, 1963.
- 25 D. P. CRAIG, A. MACCOL, R. S. NYHOLM, L. E. ORGEL UND L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.*, (1954) 332.
- 26 G. THOMAS, *Chem.-Ztg.*, *Chem. App.*, 85 (1961) 567.

J. Organometal. Chem., 22 (1970) 375–386

TABELLE 4

ANALYSEN DATEN UND MOLEKULARGEWICHTSBESTIMMUNGEN VON (I)-(XX)

Nr.	Summenformel	Molekulargew. gef. ^a (ber)	Analysen gef. (ber.) (%)		
			C	H	P
(I)	C ₁₁ H ₂₇ OPSi	243 (234.3)	56.48 (56.33)	11.76 (11.64)	13.60 (13.22)
(II)	C ₁₈ H ₄₂ O ₂ P ₂ Si	370 (360.6)	56.37 (56.80)	10.80 (11.67)	16.20 (16.28)
(III)	C ₂₆ H ₅₇ O ₃ P ₃ Si	(538.9)	57.30 (57.95)	10.68 (10.69)	17.45 (17.25)
(IV)	C ₂₆ H ₃₃ OPSi	406 (420.7)	73.80 (74.23)	7.30 (7.92)	7.26 (7.36)
(V)	C ₁₅ H ₁₉ OPSi	265 (274.4)	64.80 (65.67)	6.89 (6.97)	11.10 (11.27)
(VI)	C ₂₆ H ₂₆ O ₂ P ₂ Si	(460.7)	67.31 (67.78)	5.44 (5.68)	13.50 (13.45)
(VIII)	C ₃₀ H ₂₅ OPSi	(476.6)	78.25 (78.22)	5.64 (5.48)	6.67 (6.73)
(IX)	C ₂₀ H ₃₅ GeOP	392 (405.2)	58.99 (59.28)	11.09 (11.22)	7.27 (7.64)
(X)	C ₂₀ H ₄₅ OPSn	443 (451.3)	53.05 (53.22)	9.88 (10.07)	
(XI)	C ₁₈ H ₂₅ OPSn	430, 446, 455 (407.1)	52.63 (53.08)	6.28 (6.22)	
(XII)	C ₂₄ H ₃₇ OPSn	536 (505.4)	57.54 (57.04)	9.73 (10.17)	
(XIII)	C ₃₂ H ₃₈ O ₂ P ₂ Sn	910, 1220 (635.4)	60.61 (60.49)	5.50 (6.04)	
(XIV)	C ₁₁ H ₂₇ OPSSi	(266.4)	48.93 (49.55)	10.28 (10.24)	11.87 (11.63)
(XV)	C ₂₆ H ₃₃ OPSSi	(452.7)	68.53 (68.97)	7.15 (7.36)	6.85 (6.84)
(XVI)	C ₁₅ H ₁₉ OPSSi	302 (306.5)	58.68 (58.79)	6.02 (6.26)	9.78 (10.12)
(XVII)	C ₂₆ H ₂₆ O ₂ P ₂ S ₂ Si	556 (524.8)	59.61 (59.50)	4.62 (5.00)	11.90 (11.80)
(XVIII)	C ₃₇ H ₃₃ O ₃ P ₃ S ₃ Si	735 (742.9)	59.87 (59.81)	4.52 (4.49)	12.58 (12.55)
(XIX)	C ₃₀ H ₂₅ OPSSi	514 (492.7)	72.66 (73.13)	5.29 (5.13)	6.53 (6.29)
(XX)	C ₂₀ H ₄₅ OPSSn	667 (483.4)	49.77 (49.69)	9.86 (9.40)	

^a Kryoskopisch in Benzol.

der ölige Rückstand nach Zugabe von 10 ml Äther auf Trockeneis kristallisiert. Ausb.: 5.1 g (59.7%); Schmp. 53–56°.

Umsetzung mit CH₃J. Zu 5.4 g (V) in 30 ml Benzol tropft man 2.8 g CH₃J, erhitzt 30 Min und zersetzt mit wässr. NaOH. Die benzolische Phase wird abgetrennt

und die wässr. Phase mit Benzol ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 wird das Benzol abdestilliert. Es resultieren 4.0 g (92.6%) Diphenylmethylphosphinoxid²² vom Schmp. 110–113° (Benzol/n-Hexan). Im Destillat wird Hexamethyldisiloxan gaschromatographisch nachgewiesen.

$(\text{Ph}_2\text{P}-\text{O})_2\text{SiMe}_2 \cdot \text{HgBr}_2$. 1.5 g (4.22 mMol) HgBr_2 und 3.9 g (8.44 mMol) (VI) werden in 70 ml Benzol 10 Stdn. erhitzt. Der farblose, feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Ausb.: 3.5 g (100%); Schmp. (Zers.) 105–108°, wenig luftempfindlich, schwerlöslich: Wasser, Methanol, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. (Gef.: C, 37.91; H, 3.38; Br, 18.65; P, 7.25. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{HgO}_2\text{P}_2\text{Si}$ ber.: C, 38.01; H, 3.20; Br, 19.45; P, 7.54%.)

Reaktionen mit SOCl_2 . 9.2 g (I) werden tropfenweise unter Kühlung mit Methanol/Trockeneis mit 4.6 g SOCl_2 umgesetzt. Nach 1-stdg. Rühren saugt man alle flüchtigen Substanzen i.Vak. in eine Kühlfalle. Die fraktionierte Destillation liefert 3.8 g (89.2%) Me_3SiCl . Der hochviskose gelbe Rückstand wird mit n-Hexan versetzt, vom Schwefel abfiltriert und i.Vak. destilliert. Ausb.: 5.0 g (66.3%) Di-n-butylphosphinsäurechlorid. Die IR-Spektren beider Substanzen sind mit denen authentischer Proben identisch.

Analog werden 4.3 g (V) und 1.8 g SOCl_2 umgesetzt. Ausb.: 1.4 g (82.3%) Me_3SiCl ; Sdp. 56°; 2.8 g (75.7%) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$, Sdp. 160°/0.1 mm.

Umsetzungen mit CS_2 und $\text{S}=\text{C}=\text{N}-\text{Me}$. 7.1 g (V) werden mit 2.0 g CS_2 in 15 ml Benzol 6 Stdn. erhitzt. Bei der destillativen Aufarbeitung resultieren 6.0 g (84.5%) (V). Analog werden 12.2 g (I) und 4.0 g CS_2 in 30 ml Benzol umgesetzt. Destillation ergibt 7.0 g (50.5%) (XIV) vom Sdp. 86–88/0.01 mm und einen zähen rotbraunen Rückstand.

Zu einer Lösung von 16.5 g (I) in 40 ml Äther tropft man 5.2 g $\text{Se}=\text{C}=\text{N}-\text{Me}$ in 7 ml Äther. Nach 24 Stdn. erhält man durch destillative Aufarbeitung 15.5 g (94.0%) (I) zurück. Die Identifizierung der Substanzen erfolgt durch Elementaranalyse und Vergleich der NMR- bzw. IR-Spektren mit denen authentischen Materials.

(Phenylthiocarbamoyl)diphenylphosphinoxid (XXII). 2.3 g (XI) werden mit 0.8 g Phenylisothiocyanat umgesetzt und nach 2 Stdn. mit einigen ml Äthylalkohol versetzt. (XXII) kristallisiert nach wenigen Minuten; es wird abfiltriert und aus Äthylalkohol umkristallisiert. Ausb.: 1.65 g (86.5%), gelbe Kristalle, die in Benzol gut, Äthylalkohol mässig und in n-Hexan schwerlöslich sind, Schmp. 126°. (Gef.: C, 67.36; H, 4.57; N, 4.18; P, 9.00. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NOPS}$ ber.: C, 67.64; H, 4.78; N, 4.06; P, 9.18%.)

(XII) bildet sich auch, wenn 3.9 g $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ in 30 ml Äthylalkohol mit 2.6 g $\text{S}=\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$ 3 Stdn. erhitzt werden. Während des Abkühlens kristallisieren 4.5 g (69.4%) (XXII).

***N,N'*-dibutylstannylbis[(phenylthiocarbamoyl)diphenylphosphinoxid] (XXIII).** 1.4 g $\text{S}=\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$ in 5 ml Äther werden bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 3.3 g (XIII) in 40 ml Äther getropft. Nach 5 Stdn. wird bis auf wenige ml eingengt und mit 40 ml n-Hexan versetzt. (XXIII) wird abfiltriert und i.Vak. getrocknet. Ausb.: 4.4 g (93.8%). (XXIII) lässt sich aus Benzol/n-Hexan umkristallisieren und weist einen undefinierten Schmp. auf; löslich: Benzol, CCl_4 , Methanol; etwas löslich: Äther, Äthylalkohol; schwerlöslich: n-Hexan, Wasser. (Gef.: C, 61.56; H, 5.49; N, 3.45; P, 6.48; Sn, 13.05. $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Sn}$ ber.: C, 61.00; H, 5.34; N, 3.09; P, 6.84; Sn, 13.12%.)

DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Fluck, Stuttgart, für die ^{31}P -NMR-Messungen.

LITERATUR

- 1 G. FRITZ, *Angew. Chem.*, 79 (1966) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 53.
 - 2 E. A. CHERNYSHEV UND E. F. BUGERENKO, *Organometal. Chem. Rev. A*, 3 (1968) 469.
 - 3 E. W. ABEL UND I. H. SABHERWAL, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 1105.
 - 4 E. H. BROOKS, F. GLOCKLING UND K. A. HOOTON, *J. Chem. Soc.*, (1965) 4283.
 - 5 H. SCHUMANN UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1049; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 1007.
 - 6 J. G. M. CAMPBELL, G. W. A. FOWLES UND L. A. NIXON, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1389.
 - 7 H. SCHUMANN, P. SCHWABE UND O. STELZER, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2900.
 - 8 H. SCHUMANN, P. JUTZI, A. ROTH, P. SCHWABE UND E. SCHAUER, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 71.
 - 9 W. KUCHEN, K. STROLENBERG UND H. BUCHENWALD, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1703.
 - 10 H. KUBO, *Agr. Biol. Chem. (Tokyo)*, 29 (1965) 43; *Chem. Abstr.*, 63 (1965) 7032b.
 - 11 K. ISSLEIB UND B. WALTHER, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 177.
 - 12 R. E. RIDENOUR UND E. E. FLAGG, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 393.
 - 13 C. J. STERN, JR., *U.S. Pat.* 3.179.676, April 20, 1965, Appl. March 28, 1961; pp. 4; *Chem. Abstr.*, 63 (1965) 2999g.
 - 14 A. B. BURG UND J. S. BASI, *J. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3361.
 - 15 K. ISSLEIB UND B. WALTHER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 88.
 - 16 B. B. HUNT UND B. C. SAUNDERS, *J. Chem. Soc.*, (1957) 2413.
 - 17 UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGIE AUTHORITY, *Fr. Pat.* 1.314.706, Jan. 11 (1963), *Chem. Abstr.*, 59 (1963) 1682 e.
 - 18 S. G. WARREN, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 606.
 - 19 K. ISSLEIB, B. WALTHER UND E. FLUCK, *Z. Chem.*, 8 (1968) 67.
 - 20 D. K. BERLIN UND G. B. BUTLER, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 243.
 - 21 M. FRITZSCHE, H. HASSENRODT UND F. KORTE, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 171, 1681.
 - 22 H. SCHUMANN, H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 159.
 - 23 H. SCHMIDBAUER, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 201.
 - 24 E. FLUCK, *Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, 1963.
 - 25 D. P. CRAIG, A. MACCOL, R. S. NYHOLM, L. E. ORGEL UND L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.*, (1954) 332.
 - 26 G. THOMAS, *Chem.-Ztg.*, *Chem. App.*, 85 (1961) 567.
- J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 375–386