

Tri-*n*-butylstannyl-diphenylphosphinoxyd

Kurze Mitteilung

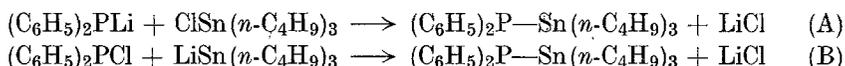
Von

H. Schindlbauer und Dorothea Hammer

Aus dem Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 15. Mai 1963)

Tri-*n*-butylstannyl-diphenylphosphin konnte nach (A) und (B) hergestellt und als Oxyd isoliert werden:



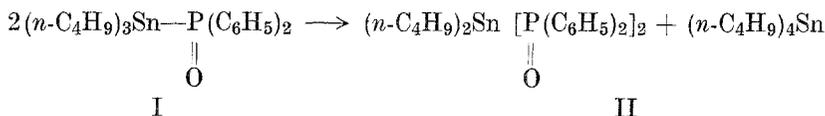
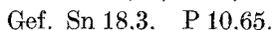
Beide Umsetzungen erfolgten in Äther unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. Das nach (A) gebildete Phosphin wurde mit Luft oxydiert und das erhaltene Phosphinoxyd durch Lösen in Benzol, Ausfällen mit Heptan und Umkristallisieren aus viel heißem Äthanol gewonnen. Bei (B) wurde das vom LiCl abfiltrierte und oxydierte Rohprodukt mit Chloroform extrahiert, weitgehend eingengt und bei -15°C zur Kristallisation gebracht. Während bei Weg (A) die Ausbeute 60% betrug, konnten bei (B) nur 32% erhalten werden; daneben wurden aber 21% Diphenyl-*n*-butylphosphinoxyd und aus den Chloroform-extraktionsrückständen 28% polymeres $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}]_x$ erhalten. Kennzahlen und IR-Spektren des nach beiden Wegen erhaltenen Tri-*n*-butylstannyl-diphenylphosphinoxyds (I) waren identisch. Es handelt sich um glänzend weiße Nadeln, Schmp. $217\text{—}219^\circ\text{C}$

$\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{OPSn}$ (491,2). Ber. Sn 24,17, P 6,31.

Gef. Sn 23,9, P 6,26, MG (ebull., CHCl_3) 515.

Durch Oxydation mit 3proz. Wasserstoffperoxyd in Aceton wird die Verbindung nicht verändert, was als Beweis für das Vorliegen eines Phosphinoxyds anzusehen ist. Außerdem findet sich im IR-Spektrum die P=O-Bande, die hier wegen des benachbarten Sn verhältnismäßig tief, bei 1160 cm^{-1} , liegt. Die Verbindung I ist gut löslich in heißem

Benzol oder Chloroform, wenig löslich in Äther, Aceton oder Äthanol, unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Chemisch ist die Verbindung zum Unterschied von dem einzigen, schon kurz beschriebenen Phosphin mit einer P—Sn-Bindung, dem $(C_2H_5)_3Sn-P(C_6H_5)_2^1$, verhältnismäßig stabil; sie wird von Wasser nicht hydrolysiert und widersteht dem Angriff verdünnter NaOH bzw. HCl. Bei der thermischen Beanspruchung tritt weitgehend eine einheitliche chemische Reaktion ein: Eine Dibutylätherlösung von I wurde mehrere Stunden bis knapp unter den Siedepunkt des Äthers erhitzt, dabei schieden sich in großer Menge feine Kristallnadeln einer Substanz ab, die in keinem der üblichen organischen Lösungsmittel mehr löslich war und einen Schmp. $> 350^\circ C$ hatte. Auf Grund der Kennzahlen liegt wahrscheinlich Di-*n*-butylstannylbis-diphenylphosphinoxyd II vor.



Das nach obiger Reaktionsgleichung sich bildende Tetra-*n*-butylzinn konnte isoliert und identifiziert werden. Das IR-Spektrum von II zeigt große Ähnlichkeit mit dem von I, die Frequenz der P=O-Schwingung ist ebenfalls gleich. Der Versuch, eine rein aromatische Phosphorzinnverbindung, das Triphenylstannyl-diphenylphosphin, zu synthetisieren, scheiterte. Weder die Reaktion von $(C_6H_5)_2PNa$ mit $ClSn(C_6H_5)_3$ noch von $(C_6H_5)_2PCl$ mit $(C_6H_5)_3SnLi$ ergaben die gewünschte Verbindung. Im ersten Fall konnte nach nasser Aufarbeitung neben Diphenylphosphin nur Hexaphenyl-distannan und polymeres Diphenylzinnoxyd isoliert werden, während in der zweiten Reaktion 60% $(C_6H_5)_4Sn$ und 10% Hexaphenyl-distannan erhalten wurden.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. H. Zorn, danken wir aufrichtig für die Ermöglichung und Unterstützung dieser Arbeit.

¹ W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **92**, 227 (1959).