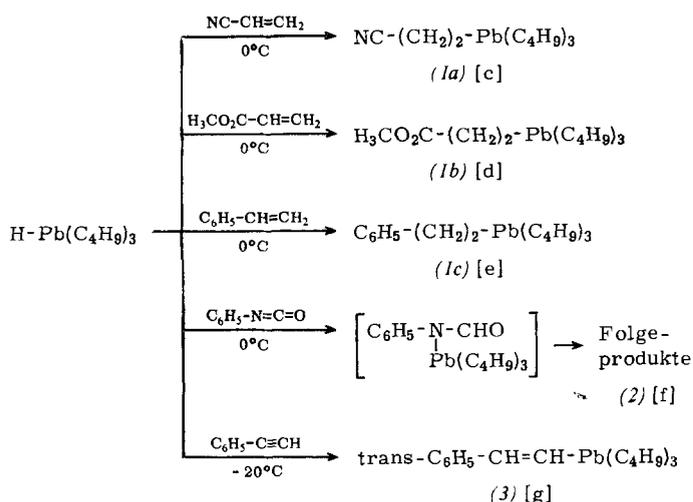


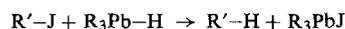
riert. Ein neuer und sehr schonender Weg zur Einführung von Plumbylgruppen in kompliziertere Moleküle ist damit eröffnet, zahlreiche organische Bleiverbindungen mit funktionellen Gruppen – eine bisher recht kleine Stoffklasse [5] – sind so zugänglich geworden.



[c] $K_p = 116-119^\circ\text{C}/0,01 \text{ Torr}$; [d] $K_p = 94-97^\circ\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$; [e] $K_p = 128-130^\circ\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$, teilweise Zersetzung; [f] Das Produkt reagiert sowohl mit Phenylisocyanat als auch mit R_3PbH . Dabei entsteht je nach den Bedingungen in guter Ausbeute 1,3,5-Triphenylisocyanursäure oder eine farblose kristalline Verbindung, die sich bei $170-172^\circ\text{C}$ zersetzt und wahrscheinlich die Zusammensetzung $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ hat. Daneben isoliert man Hexabutylplumban; [g] Die Verbindung zersetzte sich beim Versuch, sie zu destillieren.

n-Octen reagiert unter gleichen Bedingungen nicht. Pb-H-Gruppen können reaktionsfähiger sein als Sn-H-Gruppen: Während Acrylnitril bei 0°C durch Tributylzinnhydrid ohne Katalysator in 20 Stunden gar nicht angegriffen wird, lagert es Tributylbleihydrid unter denselben Bedingungen innerhalb von 8 Stunden vollständig an.

Alkylhalogenide können durch Organobleihydride rasch und oft exotherm zum Kohlenwasserstoff reduziert werden:



Ist dieser flüchtig, z. B. mit $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$, so ist diese Umsetzung zur quantitativen Bestimmung der Organobleihydride geeignet. Benzylchlorid, ω -Bromacetophenon, Allylbromid, Brom- und Jodbenzol werden so bei 0°C enthalten, aus Triäthylzinnchlorid entsteht das Hydrid, aus 1,2-Dibromäthan Äthylen, aus Tetrachlorkohlenstoff wahlweise Chloroform oder Methylenchlorid. Benzaldehyd und Nitrobenzol werden ebenfalls bei 0°C reduziert.

Eingegangen am 8. Juni 1965 [Z 14]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Zusammenfassungen: *W. P. Neumann*, *Angew. Chem.* 76, 849 (1964); *H. G. Kuivila*, *Adv. organomet. Chem.* 1, 47 (1964).

[2] *W. E. Becker* u. *S. E. Cook*, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 6264 (1960).

[3] *R. Duffy*, *J. Feeny* u. *A. K. Holliday*, *J. chem. Soc. (London)* 1962, 1144.

[4] *E. Amberger*, *Angew. Chem.* 72, 494 (1960).

[5] Zusammenfassung: *L. C. Willemsens*: *Organolead Chemistry*. Semper Avanti, Den Haag 1964.

Phosphinsulfid-Zinnhalogenid-Komplexe

Von Dr. H. Teichmann

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Im Gegensatz zu den zahlreich bekannten Additionsverbindungen tertiärer Phosphinoxyde ist von Phosphinsulfid-Addukten bisher offenbar nur die Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}]_2\text{PdCl}_2$ beschrieben worden [1]. Wir fanden, daß

tertiäre aliphatische Phosphinsulfide in inerten Lösungsmitteln, z. B. Dichlormethan oder Hexan, mit Zinn(IV)-chlorid oder -bromid zu stabilen 2:1-Addukten reagieren. Die Verbindungen (1) bis (10) wurden so in hohen bis quantitativen Ausbeuten erhalten. Analog entstehen aus Tetraalkylbiphosphin-disulfiden die 1:1-Addukte (11)–(14). Die Verbindungen (1)–(6) lassen sich sublimieren.

$[\text{R}_2\text{R}'\text{PS}]_2\text{SnX}_4$	(1)–(10)	$[\text{R}_2\text{P(S)P(S)R}_2]\text{SnX}_4$	(11)–(14)	
	R	R'	X	Fp [°C]
(1)	CH_3	CH_3	Cl	196–199
(2)	CH_3	CH_3	Br	182–184
(3)	C_2H_5	C_2H_5	Cl	194–196
(4)	C_2H_5	C_2H_5	Br	182–184
(5)	n- C_3H_7	n- C_3H_7	Cl	166–166,5
(6)	n- C_3H_7	n- C_3H_7	Br	176–177
(7)	n- C_4H_9	n- C_4H_9	Cl	93–95
(8)	n- C_4H_9	n- C_4H_9	Br	101–102
(9)	CH_3	C_6H_5	Cl	174–177
(10)	CH_3	C_6H_5	Br	155–157
(11)	CH_3	–	Cl	145–147
(12)	CH_3	–	Br	152–154
(13)	C_2H_5	–	Cl	146–149
(14)	C_2H_5	–	Br	138–139

Der verglichen mit dem Phosphoryl-Sauerstoff geringere Donorcharakter des Thiophosphoryl-Schwefels zeigt sich in der Reaktion dieser Addukte mit Trimethylphosphat, die bei Raumtemperatur das Phosphinsulfid zurückliefert; gegenüber Äthern sind die Addukte jedoch beständig. Das Vorliegen einer $\text{P}=\text{S} \rightarrow \text{Sn}$ -Koordination in den Addukten folgte aus bathochromen Verschiebungen der PS-Valenzschwingungen, die bis zu 45 cm^{-1} betragen.

Triphenylphosphinsulfid, das mit SnCl_4 -Äthern nicht reagiert [1], liefert mit SnCl_4 in Dichlormethan eine wenig beständige, beim Erwärmen oder Behandeln mit Äthern wieder zerlegbare Additionsverbindung.

Eingegangen am 28. Juni 1965 [Z 18]

[1] *E. Bannister* u. *F. A. Cotton*, *J. chem. Soc. (London)* 1960, 1959.

Phosphinimin-Komplexe mit Metallsalzen

Von Dr. W. Seidel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena

Triphenylphosphinimin ist ein Glied der isoelektronischen Reihe $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO} - (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNH} - (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2$, in der der nucleophile Charakter stark zunimmt. Umsetzungen des Triphenylphosphinimins und seiner N-Organyl-Derivate mit Halogenwasserstoffen, Alkylhalogeniden und Lewis-Säuren wie BF_3 wurden untersucht [1]. Dagegen ist über die Adduktbildung mit Metallsalzen nichts bekannt. Triphenylphosphinoxyd-Komplexe bilden eine gut untersuchte Verbindungsklasse, und Triphenylphosphinmethylen wurde mit Quecksilberbromid zu $[(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)_2\text{Hg}][\text{HgBr}_3]$ umgesetzt [2].

Wir fanden, daß auch Phosphinimine R_3PNR mit Metallsalzen Addukte bilden, deren Beständigkeit vom N-Substituent abhängt. Triphenylphosphin-phenylimin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNC}_6\text{H}_5$ (1) [3], liefert mit Quecksilberjodid oder Cadmiumjodid in Benzol/Acetonitril (1:1 v/v) die schwerlöslichen und an der Luft beständigen Verbindungen

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PN(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{HgJ}_2$ (2), gelb, Fp = 178°C , Ausb. 56% und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PN(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{CdJ}_2$ (3), farblos, Fp $> 260^\circ\text{C}$, Ausb. 78%.

Das Addukt (2) löst sich farblos in Methanol und wird durch Wasser unverändert ausgefällt. Von 2 N HNO_3 dagegen wird es unter Abscheidung von HgJ_2 zersetzt. Schüttelt man (2) mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumjodid (mit wenig Methanol) und Äthern, so wird es in K_2HgJ_4 und (1), das sich im Äther löst, zersetzt. Mit (3) gelingt diese Spaltung bei Anwendung einer KCN-Lösung.