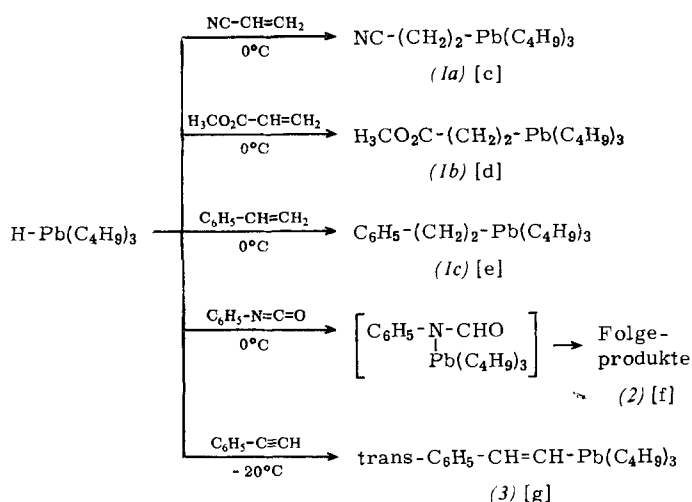


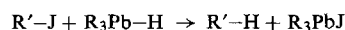
riert. Ein neuer und sehr schonender Weg zur Einführung von Plumbylgruppen in kompliziertere Moleküle ist damit eröffnet, zahlreiche organische Bleiverbindungen mit funktionellen Gruppen – eine bisher recht kleine Stoffklasse [5] – sind so zugänglich geworden.



[c] Kp = 116–119 °C/0,01 Torr; [d] Kp = 94–97 °C/10⁻⁴ Torr; [e] Kp = 128–130 °C/10⁻⁴ Torr, teilweise Zersetzung; [f] Das Produkt reagiert sowohl mit Phenylisocyanat als auch mit R₃PbH. Dabei entsteht je nach den Bedingungen in guter Ausbeute 1,3,5-Triphenylisocyanursäure oder eine farblose kristalline Verbindung, die sich bei 170–172 °C zersetzt und wahrscheinlich die Zusammensetzung C₂₇H₂₂N₄O₂ hat. Daneben isoliert man Hexabutyldiplumban; [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 Tributylzinn-hydrid ohne Katalysator in 20 Stunden gar nicht angegriffen wird, lagert es Tributylblei-hydrid unter denselben Bedingungen innerhalb von 8 Stunden vollständig an.

Alkylhalogenide können durch Organoblei-hydride rasch und oft exotherm zum Kohlenwasserstoff reduziert werden:



Ist dieser flüchtig, z. B. mit R' = C₂H₅, so ist diese Umsetzung zur quantitativen Bestimmung der Organoblei-hydride geeignet. Benzylchlorid, ω-Bromacetophenon, Allylbromid, Brom- und Jodbenzol werden so bei 0 °C enthalogeniert, aus Triäthylzinn-chlorid 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. Duff, J. Feeney 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 [(C₆H₅)₃PS]₂PdCl₂ 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.



	R	R'	X	Fp [°C]
(1)	CH ₃	CH ₃	Cl	196–199
(2)	CH ₃	CH ₃	Br	182–184
(3)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	194–196
(4)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br	182–184
(5)	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	Cl	166–166,5
(6)	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	Br	176–177
(7)	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	Cl	93–95
(8)	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	Br	101–102
(9)	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl	174–177
(10)	CH ₃	C ₆ H ₅	Br	155–157
(11)	CH ₃	—	Cl	145–147
(12)	CH ₃	—	Br	152–154
(13)	C ₂ H ₅	—	Cl	146–149
(14)	C ₂ H 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 Äther sind die Addukte jedoch beständig. Das Vorliegen einer P=S→Sn-Koordination in den Addukten folgt aus bathochromen Verschiebungen der PS-Valenzschwingungen, die bis zu 45 cm⁻¹ betragen.

Triphenylphosphinsulfid, das mit SnCl₄-Äther nicht reagiert [1], liefert mit SnCl₄ in Dichlormethan eine wenig beständige, beim Erwärmen oder Behandeln mit Äther 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 (C₆H₅)₃PO – (C₆H₅)₃PNH – (C₆H₅)₃PCH₂, in der der nucleophile Charakter stark zunimmt. Umsetzungen des Triphenylphosphinimins und seiner N-Organyl-Derivate mit Halogenwasserstoffen, Alkylhalogeniden und Lewis-Säuren wie BF₃ 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 [(Ph₃PCH₂)₂Hg][HgBr₂] umgesetzt [2].

Wir fanden, daß auch Phosphinimine R₃PNR mit Metallsalzen Addukte bilden, deren Beständigkeit vom N-Substituent abhängt. Triphenylphosphin-phenylimin, (C₆H₅)₃PNC₆H₅ (1) [3], liefert mit Quecksilberjodid oder Cadmiumjodid in Benzol/Acetonitril (1:1 v/v) die schwerlöslichen und an der Luft beständigen Verbindungen

(C₆H₅)₃PN(C₆H₅)·HgJ₂ (2), gelb, Fp = 178 °C, Ausb. 56 % und (C₆H₅)₃PN(C₆H₅)·CdJ₂ (3), farblos, Fp > 260 °C, Ausb. 78 %.

Das Addukt (2) löst sich farblos in Methanol und wird durch Wasser unverändert ausgefällt. Von 2 N HNO₃ dagegen wird es unter Abscheidung von HgJ₂ zersetzt. Schüttelt man (2) mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumjodid (mit wenig Methanol) und Äther, so wird es in K₂HgJ₄ und (1), das sich im Äther löst, zersetzt. Mit (3) gelingt diese Spaltung bei Anwendung einer KCN-Lösung.