

HERBERT SCHUMANN, HARTMUT KÖPF und MAX SCHMIDT

Abbau von Phosphor-Phosphor-Bindungen durch Zinntetraphenyl¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 14. Dezember 1963)

Phosphor reagiert bei höheren Temperaturen mit Zinntetraphenyl. Dabei lassen sich unter geeigneten Bedingungen leicht oxydables Diphenylzinn-phenylphosphin (II) und Tetrakis-triphenylzinn-biphosphin (III) isolieren. Andere Zwischenprodukte der Reaktion waren bisher nur in Form der Oxydationsprodukte V, VII, VIII, X und XII nachweisbar.

Organozinnverbindungen bauen Schwefel^{2,3)}, Selen⁴⁾ und Tellur⁵⁾ in der Weise ab, daß Element-Element-Bindungen durch Carbanionen nucleophil gespalten werden. Die Zusammensetzung der isolierbaren Reaktionsprodukte hängt stark vom Mengenverhältnis der eingesetzten Komponenten sowie von der Reaktionstemperatur und -zeit ab. Auch Phosphor-Phosphor-Bindungen sollten sich unter ähnlichen Bedingungen nucleophil spalten lassen, weil in den verschiedenen P-Modifikationen das „freie“ Elektronenpaar an jedem Atom sicher nicht als solches lokalisiert, sondern mehr oder weniger stark (durch Wechselwirkung mit freien 3d-Zuständen) in die Bindung einbezogen ist. Dies bedingt in gewisser Beziehung ähnliche Bindungsverhältnisse wie beim Schwefel⁶⁾, was einen nucleophilen Abbau, wie er inzwischen auch für die Umsetzung von Phosphor mit Grignard-Reagenzien postuliert wurde⁷⁾, ermöglichen sollte.

Das Endprodukt des Abbaues von Phosphor durch Zinntetraphenyl muß danach, neben legierungsartigen Zinnphosphiden, Triphenylphosphin sein. Entsprechende Versuche haben dies kürzlich bestätigt⁸⁾.

Es erschien interessant, zu prüfen, ob sich unter milderer Reaktionsbedingungen einige der denkbaren Zwischenprodukte eines solchen Abbaues isolieren lassen. Dies ist tatsächlich möglich, wenn auch eine direkte Isolierung aufgrund der extremen Oxydationsempfindlichkeit fast aller zinnorganischen Phosphorverbindungen bisher nur in zwei Fällen gelungen ist. Einige weitere Zwischenprodukte, deren Synthese wir zur Zeit auf anderen Wegen studieren, lassen sich in Form ihrer Oxydationsprodukte nachweisen.

Erhitzt man Zinntetraphenyl (I) mit zwei Äquivalenten Phosphor im evakuierten Einschlußrohr ca. 12 Std. auf 235–250° und arbeitet dann den Inhalt des mit einem

¹⁾ Vorläufige Mitteil.: H. SCHUMANN, H. KÖPF und M. SCHMIDT, *Angew. Chem.* **75**, 672 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 546 [1963].

²⁾ M. SCHMIDT, H. J. DERSIN und H. SCHUMANN, *Chem. Ber.* **95**, 1428 [1962].

³⁾ M. SCHMIDT und H. SCHUMANN, *Chem. Ber.* **96**, 462 [1963].

⁴⁾ M. SCHMIDT und H. SCHUMANN, *Chem. Ber.* **96**, 780 [1963].

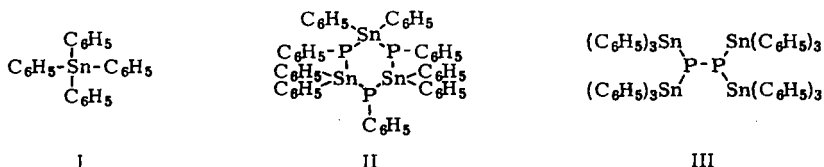
⁵⁾ M. SCHMIDT und H. SCHUMANN, *Z. Naturforsch.* **19b**, 74 [1964].

⁶⁾ M. SCHMIDT, *Österr. Chemiker-Ztg.* **64**, 236 [1963].

⁷⁾ H. RAUHUT und P. SEMSEL, *J. org. Chemistry* **28**, 473 [1963].

⁸⁾ H. SCHUMANN, H. KÖPF und M. SCHMIDT, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

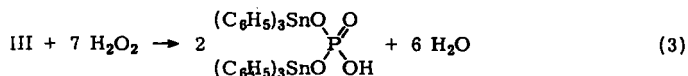
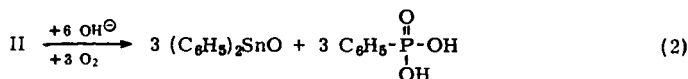
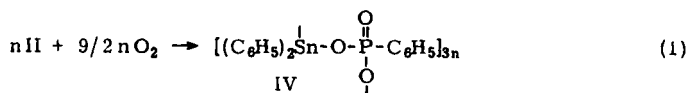
Zinnphosphid-Spiegel ausgekleideten Gefäßes unter peinlichstem Sauerstoffausschluß auf, so lassen sich, wenn auch nur in schlechten Ausbeuten (viel unumgesetztes I!), Diphenylzinn-phenylphosphin (II) und Tetrakis-triphenylzinn-biphosphin (III) isolieren:



Die hellgelbe, in Benzol gut lösliche Verbindung II ist sehr luftempfindlich. Von protonenaktiven Solvenzien wird sie rasch solvolysiert. An Luft oder, rascher, von äthanolischer H_2O_2 -Lösung wird II zu Diphenylzinn-benzolphosphonat (IV) oxydiert [s. Gl. (1)].

Der Wert n ließ sich wegen der Unlöslichkeit von IV in organischen Lösungsmitteln nicht bestimmen.

Beim Kochen von II bzw. IV mit äthanolischer Natronlauge an der Luft entstehen stöchiometrische Mengen Diphenylzinnoxid und Benzolphosphonsäure [s. Gl. (2)].



Die leuchtend gelben, benzollöslichen Kristalle von III sind an der Luft selbstentzündlich und werden von äthanolischem H_2O_2 rasch zu Bis-triphenylzinn-phosphorsäure oxydiert [s. Gl. (3)].

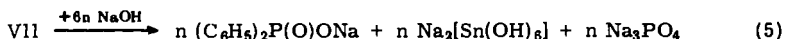
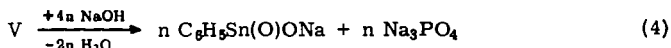
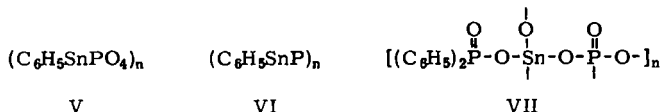
Da das ^1H -NMR-Spektrum⁹⁾ von III in C_6D_6 nur ein einziges Resonanzmultipllett mit einer chemischen Verschiebung von -6.63 ppm gegenüber TMS zeigt, ist die Gleichartigkeit der 12 Phenylgruppen im Molekül bewiesen.

Variiert man das Umsetzungsverhältnis von I zu Phosphor oder die Reaktionstemperatur, dann entstehen andere, ebenfalls neuartige zinnorganische Phosphorverbindungen, deren Isolierung bisher nicht gelungen ist. Ihre Existenz läßt sich aber durch Isolierung und Untersuchung der entsprechenden Oxydationsprodukte beweisen.

Wird I mit 0.66 Äquivalenten Phosphor 9 Stdn. auf 260° erhitzt und das Reaktionsprodukt an der Luft aufgearbeitet, so erhält man in organischen Solvenzien unlösliches Phenylzinnphosphat (V), das beim Kochen mit Natronlauge in Benzolstannonsäure und Natriumphosphat aufgespalten wird [s. Gl. (4)].

⁹⁾ Varian-A-60, 5-proz. Lösung in C_6D_6 , äußerer Standard TMS in vergleichbarer Konzentration.

V kann nur durch Oxydation von Phenylzinnphosphin (VI) entstanden sein. Für VI, dessen Synthese auf anderem Weg zur Zeit untersucht wird, ist eine „Kubanstruktur“ ($n = 4$) zu diskutieren.

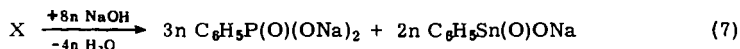
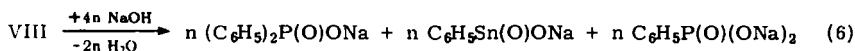
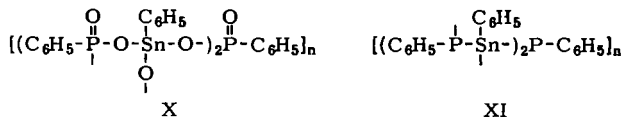
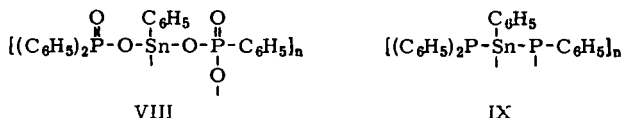


Aus einem 9 Stunden auf 260° erhitzten 1:1-Gemisch von I und Phosphor läßt sich an der Luft das polymere Zinn-diphenylphosphinat-phosphat VII isolieren, das durch Alkalilaugen in Diphenylphosphinsäure, Phosphorsäure und Zinnsäure gespalten wird [s. Gl. (5)].

Aus der Existenz von VII schließen wir auf das ursprüngliche Vorliegen von Diphenylphosphin-zinnphosphin $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{Sn}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}]_n$.

Werden äquivalente Mengen I und Phosphor 8 Stunden auf 280° erhitzt, dann ergibt die Aufarbeitung an der Luft das polymere Phenylzinn-diphenylphosphinat-benzolphosphonat VIII, was für das primäre Vorliegen von Diphenylphosphin-phenylzinn-phenylphosphin (IX) spricht.

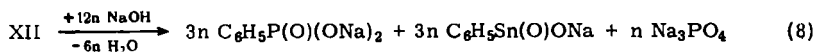
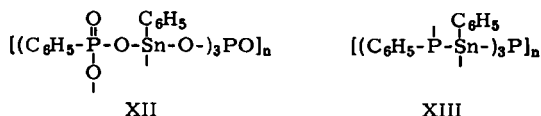
Natronlauge spaltet VIII in Diphenylphosphinsäure, Benzolphosphonsäure und Benzolstannonsäure [s. Gl. (6)].



Wird I mit 0.66 Äquivalenten Phosphor 8 Stunden auf 280° erhitzt, dann liefert die Aufarbeitung an der Luft „Bis(phenylzinn-benzolphosphonat)-benzolphosphonat“ (X), das wir als Oxydationsprodukt primär vorliegenden Bis(phenylphosphin-phenylzinn)-phenylphosphins (XI) auffassen. Mit Natronlauge entsteht aus X Benzolphosphonsäure und Benzolstannonsäure [s. Gl. (7)].

Das Gemisch aus I und zwei Äquivalenten Phosphor liefert bei analogem Aufarbeiten nach 9stündigem Erhitzen auf 260° „Tris(phenylzinn-benzolphosphonat)-phosphat“ (XII), das wohl aus primär gebildetem, oxydationsempfindlichem Tris(phenylphosphin-phenylzinn)-phosphin (XIII) entstanden ist.

XII wird durch kochende Natronlauge zu Natriumphosphat, Benzolphosphonsäure und Benzolstannonsäure abgebaut [s. Gl. (8)].



Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für finanzielle Unterstützung, der FARBWERKE HOECHST AG., WERK GENDORF, für die kostenlose Überlassung von Zinntetraphenyl.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Trimeres Diphenylzinn-phenylphosphin (II) und Tetrakis-triphenylzinn-biphosphin (III)*: 10.0 g (25 mMol) Zinntetraphenyl (I) und 1.45 g (50 mMol) farbloser Phosphor werden in einem evakuierten Einschlußrohr 12 Std. auf 235–250° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Rohr unter Stickstoff geöffnet, der Inhalt mit absol. Benzol aufgenommen und über eine Umkehrfritte abgesaugt. Der Rückstand besteht aus schwarzem, legierungsartigem Zinnphosphid und farblosem, nadelförmigem I (Schmp. 225°). Aus dem i. Wasserstrahlpumpenvak. auf die Hälfte eingeeengten Filtrat kristallisiert gelbliches II aus, das über eine Umkehrfritte abgesaugt wird. Ausb. 0.5 g, Schmp. 55–60°. Die Mutterlauge wird stark eingeeengt, der gelbe Kristallbrei mit Pentan versetzt, die unlösliche Masse unter Pentan und Stickstoff mit dem Spatel zerstoßen und mehrfach mit Pentan gewaschen. III, ein gelbliches, kristallines Pulver, entzündet sich an der Luft spontan! Ausb. 0.5 g, Schmelzbereich 95–110°.

II: $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{P}_3\text{Sn}_3$ (1143.0) Ber. C 56.75 H 3.97 P 8.13 Gef. C 56.51 H 4.15 P 7.77
Mol.-Gew. 1071 (kryoskop. in Benzol)

III: $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{P}_2\text{Sn}_4$ (1462.0) Ber. C 59.20 H 4.14
Gef. C 57.48 H 3.92 Mol.-Gew. 1397 (kryoskop. in Benzol)

2. *Diphenylzinn-benzolphosphonat (IV)*: 0.2 g II werden in 5 ccm heißem Äthanol gelöst und mit 5 ccm 30-proz. H_2O_2 geschüttelt. Die flockige Fällung wird abgesaugt, mit Äthanol und Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet. 0.2 g farblores IV, Schmp. 230°.

$(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{PSn})_n$ (429)_n Ber. C 50.40 H 3.52 Gef. C 48.80 H 3.73

3. *Alkalische Spaltung von II*: 0.2 g II werden mit 10 ccm Äthanol und 1 g NaOH aufgeköcht und unter öfterem Umschütteln 12 Std. stehengelassen, bis sich das anfänglich ausgeschiedene Öl gelöst hat. Das ausfallende farblose Diphenylzinnoxid wird abfiltriert und das Filtrat mit konz. Salzsäure versetzt. Benzolphosphonsäure kristallisiert in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 157–160° aus.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnO}$: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OSn}$ (288.9) Ber. C 49.90 H 3.49 Gef. C 50.10 H 3.55

4. *Alkalische Spaltung von IV*: 0.2 g IV werden wie oben behandelt. Man erhält *Benzolphosphonsäure* (Schmp. 157—160°) und *Diphenylzinnoxid* (gef. C 49.70 H 3.61).

5. *Oxydation von III*: 0.2 g III werden analog Versuch 2. behandelt. Ausb. 0.2 g *Bis-triphenylzinn-phosphorsäure*.

$C_{36}H_{31}O_4P_2Sn_2$ (796.0) Ber. C 54.30 H 3.93 Gef. C 55.48 H 3.92

6. *Phenylzinnphosphat (V)*: 10.0 g (25 mMol) I werden mit 0.48 g (16 mMol) *farblosem Phosphor* in einem dickwandigen, evakuierten Glasrohr 9 Stdn. auf 260° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das mit einem Spiegel von Zinnphosphiden ausgekleidete Rohr an der Luft geöffnet, das Reaktionsprodukt mit Benzol aufgenommen und von Ungelöstem abgesaugt. Den Rückstand extrahiert man mit heißem Benzol. Dabei bleiben legierungsartige Zinnphosphide zurück, während aus der Benzollösung nicht umgesetztes I kristallisiert. Nach Abdampfen des Benzols erhält man ein schmutziggelbes Öl, das mit Äthanol aufgenommen wird. Das hierbei durch Luftoxydation gebildete unlösliche *Phenylzinnphosphat* läßt sich durch Extrahieren mit Benzol reinigen. Aus dem Äthanolfiltrat kristallisiert Triphenylphosphin. Ausb. an V 1.4 g.

$(C_6H_5O_4PSn)_n$ (291)_n Ber. C 24.80 H 1.73 Gef. C 25.38 H 2.09

7. *Alkalische Spaltung von V*: 0.2 g V werden analog Versuch 3. behandelt. Die erhaltene Lösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert (keine Fällung!) und anschließend mit konz. Ammoniak ammoniakalisch gemacht. Die ausfallende, opaleszierende *Benzolstannonsäure* wird abgesaugt und getrocknet.

$C_6H_6O_2Sn$ (228.8) Ber. Sn 51.90 Gef. Sn 52.70

Im Filtrat läßt sich *Phosphat* nachweisen.

8. *Polymeres Zinn-diphenylphosphinat-phosphat (VII)*: 10.0 g (25 mMol) I werden mit 0.8 g (25 mMol) *farblosem Phosphor* analog Versuch 6. 9 Stdn. auf 260° erhitzt. Die Aufarbeitung ergibt 1.6 g VII.

$(C_{12}H_{10}O_6P_2Sn)_n$ (430.9)_n Ber. C 33.50 H 2.34 Gef. C 34.13 H 2.36

9. *Alkalische Spaltung von VII*: 0.2 g VII werden analog Versuch 3. behandelt. Ansäuern mit konz. Salzsäure liefert farblose, in heißem Wasser unlösliche *Diphenylphosphinsäure* vom Schmp. 188—192°. Aus dem Filtrat, in dem sich mit $ZrOCl_2$ *Phosphat* nachweisen läßt, wird durch NH_3 farbloses $H_2[Sn(OH)_6]$ gefällt, das beim Glühen in SnO_2 übergeht.

10. *Polymeres Phenylzinn-diphenylphosphinat-benzolphosphonat (VIII)*: 10.0 g (25 mMol) I werden mit 0.8 g (25 mMol) *farblosem Phosphor* analog Versuch 6. 8 Stdn. auf 280° erhitzt. Entsprech. Aufarbeitung liefert 1.6 g VIII.

$(C_{24}H_{20}O_5P_2Sn)_n$ (569.1)_n Ber. C 50.70 H 3.54 Gef. C 51.26 H 3.74

11. *Alkalische Spaltung von VIII*: 0.2 g VIII werden analog Versuch 3. alkalisch gespalten. Beim Ansäuern mit konz. Salzsäure entsteht ein farbloser Niederschlag, der sich durch Kochen mit Wasser in 2 Komponenten zerlegen läßt. Der unlösliche Anteil kristallisiert aus konz. Salpetersäure (*Diphenylphosphinsäure*, Schmp. 188—192°). Aus der eingedampften wäßr. Lösung kommt *Benzolphosphonsäure* (Schmp. 156—158°). Das salzsaure Filtrat liefert mit konz. Ammoniak voluminöse *Benzolstannonsäure* (ber. Sn 51.90, gef. 51.74).

12. *Polymeres „Bis(phenylzinn-benzolphosphonat)-benzolphosphonat“ (X)*: 10.0 g (25 mMol) I werden mit 0.48 g (16 mMol) *farblosem Phosphor* analog Versuch 6. 8 Stdn. auf 280° erhitzt. Bei der Aufarbeitung isoliert man 1.2 g X.

$(C_{30}H_{25}O_9P_3Sn_2)_n$ (859.9)_n Ber. C 41.90 H 2.93 Gef. C 41.53 H 3.11

13. *Alkalische Spaltung von X*: 0.2 g X werden entspr. Versuch 3. gespalten. Beim Ansäuern mit konz. Salzsäure fällt *Benzolphosphonsäure* (Schmp. 156–158°) aus. Durch Versetzen des Filtrats mit konz. Ammoniak erhält man *Benzolstannonsäure* als voluminösen Niederschlag (ber. Sn 51.90, gef. 51.94).

14. Polymeres „*Tris(phenylzinn-benzolphosphonat)-phosphat*“ (XII): 10.0 g (25 mMol) I werden mit 1.6 g (50 mMol) farblosem Phosphor analog Versuch 6. 9 Std. auf 260° erhitzt. Die Aufarbeitung ergibt 1.9 g XII.

$(C_{36}H_{30}O_{13}P_4Sn_3)_n$ (1150.6)_n Ber. C 37.55 H 2.62 Gef. C 37.05 H 2.82

15. *Alkalische Spaltung von XII*: 0.2 g XII werden entspr. Versuch 3. gespalten. Beim Ansäuern mit konz. Salzsäure fällt *Benzolphosphonsäure* (Schmp. 156–158°) aus. Im Filtrat ist mit $ZrOCl_2$ Phosphat nachweisbar. Versetzen des Filtrats mit konz. Ammoniak liefert *Benzolstannonsäure* (ber. Sn 51.90, gef. 52.34).
