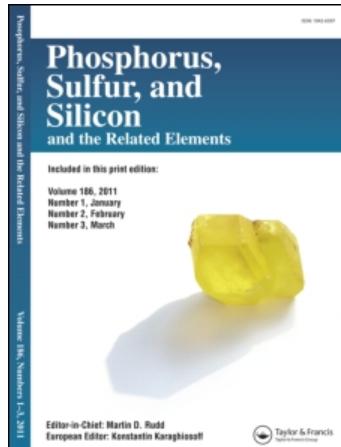


This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON O-ALKYL-O'-TRIORGANOSTANNYLPHOSPHONATEN $R_3SnOP(O)H(OR')$

Eckhart Niedzschmann^a; Kurt Kellner^a

^a Sektion Chemie Der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, WB Allgemeine und Anorganische Chemie, Postfach, Halle, (Saale)

To cite this Article Niedzschmann, Eckhart and Kellner, Kurt(1991) 'SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON O-ALKYL-O'-TRIORGANOSTANNYLPHOSPHONATEN $R_3SnOP(O)H(OR')$ ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 55: 1, 73 — 77

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108045924

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108045924>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON O-ALKYL-O'-TRIORGANOSTANNYLPHOSPHONATEN

$R_3SnOP(O)H(OR')$

ECKHART NIETZSCHMANN und KURT KELLNER

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, WB Allgemeine und Anorganische Chemie, Postfach, Halle (Saale), 4010, GDR

(Received May 17, 1990)

The synthesis of O-alkyl-O'-triorganostannylphosphonates $R_3SnOP(O)H(OR')$ is described. The compounds **1–3 (a–d)** ($R = Ph, Cy, Bu; R' = Me, Et, i-Pr, Bu$) have been prepared by reaction of dialkylphosphonates with triorganotin hydroxides in toluene or benzene at higher temperature. The same products have been obtained by interaction of the phosphonates with hexaorgano distannoxyanes without any solvents in an exothermic reaction or with triorganoalkoxystannanes in toluene at higher temperature. The interaction of dialkylphosphonates with triorganostannyl-oxygen derivatives seems to be a general synthetic pathway for obtaining O-alkyl-O'-triorganostannylphosphonates.

Key words: Stannylyl alkyl phosphonates; triorganotin hydroxides; triorganotinoxides; dialkylphosphonates

EINLETTUNG

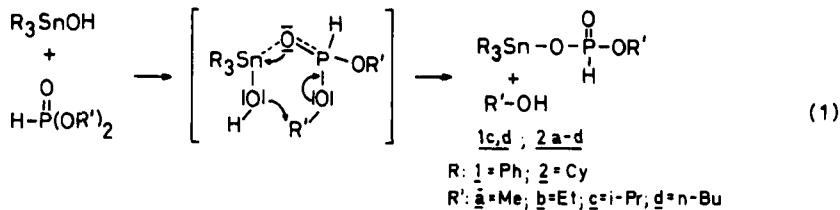
Organostannylderivate der Säuren des Phosphors stellen aufgrund ihrer Donor- und Akzeptorzentren im Molekül für koordinations-chemische Untersuchungen interessante Verbindungen dar.¹ Unter den Stannylderivaten der Phosphonsäuren sind die Phenylphosphonate intensiv untersucht worden,² während über unsubstituierte Phosphonate nur wenige Mitteilungen vorliegen.^{3,4} Neben ihrem Koordinationsverhalten sind Stannylylphosphonate auch wegen ihrer biociden Aktivitäten von Interesse.^{5,6}

Die Synthese der O-Alkyl-O'-triorganostannylphosphonate $R_3SnOP(O)H(OR')$ erfolgt durch Umsetzung von Triorganozinnhalogeniden mit den Salzen der entsprechenden Phosphonsäurehalbester.^{3,5} Als geeignete Methoden zur Darstellung der Stannylylphosphonate können auch die Reaktionen der Phosphonsäuren mit Organozinnhydroxiden unter Kondensation oder mit Organozinnalkoxiden im Sinne einer Umesterung angesehen werden. Durch Umsetzung von Phenylphosphonsäuren mit Triorganozinnhalogeniden oder-carboxylaten unter Abspaltung von Halogenwasserstoff bzw. Carbonsäure sind Triorganostannylphosphonate ebenfalls zugänglich.^{7,8} Diese Reaktionen weisen zugleich auf die Solvolysebeständigkeit der Organostannylylphosphonate hin.

In der folgenden Arbeit berichten wir über die Darstellung von O-Alkyl-O'-triorganostannylphosphonaten ausgehend von Dialkylphosphonaten und deren Umsetzung mit Organozinnhydroxiden, -alkoxiden oder -oxiden.

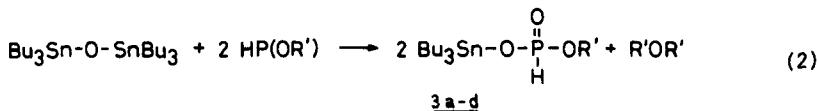
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Umsetzung von Dialkylphosphonaten mit Triorganozinnhydroxiden in siedendem Toluol oder Benzen erweist sich als einfache Methode zur Darstellung von O-Alkyl-O'-triorganostannylphosphonaten (Gleichung (1)).

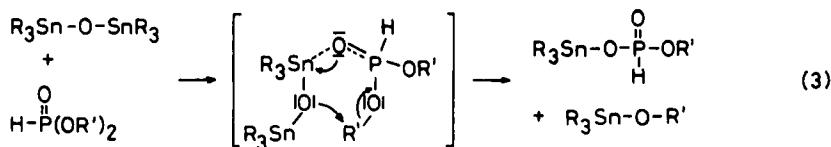


Die ausgeprägte Nucleophilie der Dialkylphosphonate führt zu einer koordinativen Wechselwirkung mit der elektrophilen Stannylgruppe.¹⁰ Über eine quasi-Phosphoniumstruktur reagiert die Hydroxygruppe des Stannans in einem cyclischen Übergangszustand oder als freie Hydroxylgruppe mit der Esteralkylgruppe unter Bildung von Alkohol. Der gebildete Alkohol lässt sich schon nach kurzer Reaktionszeit gaschromatographisch nachweisen.

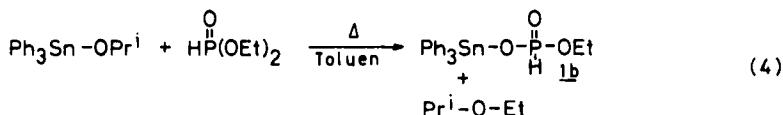
Daß dem nucleophilen Angriff des Phosphorylsauerstoffs am Zinnatom im Reaktionsablauf eine wesentliche Bedeutung zukommt, zeigt die überraschende Reaktion von Bis-tributylzinnoxid (TBTO) mit Dialkylphosphonaten (Gleichung (2)). Die Umsetzung verläuft nach Zusammengeben der Komponenten ohne Lösungsmittel exotherm unter Bildung von **3a-d** und dem entsprechenden Dialkylether. Dieser lässt sich im Falle höherer Alkylreste nahezu quantitativ nachweisen. Diese Reaktion schließt gleichzeitig einen Umesterungsmechanismus in Umsetzungen nach Gleichung (1) aus.



Versuche, die koordinative Wechselwirkung der Reaktionspartner nach Gleichung (2) durch ³¹P-NMR-Messungen nachzuweisen, schlugen fehl. Bei einer Umsetzung von TBTO mit überschüssigem Diethylphosphonat konnten nach 10 min nur die Signale des Reaktionsproduktes **3b** ($\delta^{31}\text{P} = -4,9$ ppm, $^1J_{\text{PH}} = 643$ Hz) und des Phosphonats ($\delta^{31}\text{P} = 6.36$ ppm, $^1J = 685$ Hz) beobachtet werden. Bei der ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopischen Beobachtung der Reaktion von Diethylphosphonat mit überschüssigem TBTO tritt nach kurzer Reaktionszeit neben dem Signal des TBTO ($\delta^{119}\text{Sn} = 82.4$ ppm) und des Reaktionsproduktes **3b** ($\delta^{119}\text{Sn} = -58.7$ ppm) ein weiteres Signal bei $\delta = 88.6$ ppm auf, welches dem Tributylethoxystannan zuzuordnen ist. Danach ist die Umsetzung nach Gleichung (2) in zwei Teilschritten zu beschreiben. Im ersten Reaktionsschritt findet nach einem koordinativen Angriff des Phosphonats die Spaltung der Sn—O-Bindung des Stannoxyds unter Bildung von **3b** und Tributylethoxystannan statt, welches im zweiten Schritt mit Diethylphosphonat unter Etherbildung zu **3b** abreagiert (Gleichung (3)).



Die Umsetzung von Triphenyl-isopropoxystannan mit Diethylphosphonat in sieidendem Toluol unter Bildung von **1b** und Ethyl-isopropylether (Gleichung (4)) zeigt, daß die Reaktion von Triorganostannysauerstoffderivaten mit Dialkylphosphonaten als allgemeines Syntheseprinzip anzusehen ist und unterstützt den vorgeschlagenen Mechanismus nach Gleichung (3).



Die nach Gleichung (1)–(4) dargestellten Verbindungen **1** and **2** werden als kristalline Feststoffe isoliert, während die Butylstannylderivate **3a–d** als zähe Öle anfallen, die sich beim Destillieren zersetzen (Tabelle I).

Die ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **1–3** zeigen gegenüber den Dialkylphosphonaten die erwartete Hochfeldverschiebung.^{10,13} In den Spektren der Triphenyl- und Tricyclohexylderivate **1b** und **2c** werden die entsprechenden $^{2}J_{^{31}P|^{119}Sn}$ -Kopplungen (**1b** $^{2}J = 138.2$ Hz; **2c** $^{2}J = 133.2$ Hz) als Satelliten der ^{31}P -Signale beobachtet. Die chemische Verschiebung der ^{119}Sn -NMR-Signale der Verbindungen **1–3a–d** weist gegenüber den entsprechenden Triorganozinnhydroxiden, -carboxylaten oder -stannoxanen eine starke Hochfeldverschiebung auf, die auf eine Pentakoordination am Zinn hinweist.^{2,3} Die Abhängigkeit der ^{119}Sn -chemischen Verschiebung von den Substituenten R am Zinnatom entspricht dem üblichen Substituentenmuster für Triorganozinnhydroxide und -carboxylate.^{9–12} In Übereinstimmung mit der pentakoordinierten Struktur am Zinnatom erscheint durch die Kopplung mit den zwei Phosphoratomen in **1b** und **2c** das ^{119}Sn -NMR-Signal als Triplet mit Kopplungskonstanten von $^{2}J_{^{31}P|^{119}Sn} = 138.2/135.8$ Hz (**1b**) bzw.

TABELLE 1
Charakterisierung der O-Alkyl-O-triorganostannylphosphonate $R_3SnOP(O)H(OR')$

Nr.	R	R'	MG	Aus-beute [%]	Fp. [°C]	C gef. (ber.) [%]	H gef. (ber.) [%]	IR [cm^{-1}]	
								$\nu P=O$	νPH
1b	Ph	Et	459.03	96	178–180	51.54(52.32)	4.72(4.72)	1190	2365
1c	Ph	i-Pr	473.05	96	168–170	53.50(53.31)	5.41(4.90)	1180	2370
1d	Ph	Bu	484.09	95	118–120	53.91(54.58)	5.42(5.20)	1180	2370
2a	Cy	Me	463.14	95	260 Z.	49.71(49.26)	8.17(8.05)	1195	2360
2b	Cy	Et	477.17	94	208–211	50.44(50.34)	8.24(8.24)	1200	2370
2c	Cy	i-Pr	491.20	96	193–196	51.47(51.34)	8.83(8.41)	1190	2360
2d	Cy	Bu	505.22	94	205–208	52.17(52.29)	8.81(8.58)	1190	2360
3a	Bu	Me	385.04	96	Öl	40.85(40.45)	8.02(8.11)	1200	2365
3b	Bu	Et	399.06	96	Öl	42.21(42.13)	8.37(8.33)	1135	2360
3d	Bu	Bu	427.11	95	Öl	45.28(44.99)	9.01(8.73)	1200	2365

TABELLE 2
Ausgewählte NMR-Daten (CDCl_3) der O-Alkyl-O'-
triorganostannylphosphonate $\text{R}_3\text{SnOP(O)H(OR')}$

Nr.	R	R'	^{31}P [ppm]	$^1\text{J}(\text{P}-\text{H})$ [Hz]	^{119}Sn [ppm]	$^2\text{J}(\text{P}-\text{Sn})$ [Hz]
1b	Ph	Et	-3.30	640	-283.20	138/135
2c	Cy	i-Pr	-6.70	652	-129.08	133/125
3a	Bu	Me	-2.40	645	-52.44	
3b	Bu	Et	-4.18	669	-57.01	
3d	Bu	Bu	-3.90	666	-54.35	

$^2\text{J}_{\text{P}-\text{Sn}} = 133.2/125.9$ Hz (2c), wobei die Größe dieser Kopplungskonstanten dieses Befund unterstützt.¹³

Die IR-Spektren der Verbindungen 1–3a–d (Tabelle I) zeigen die für Phosphonate typischen PH— und P=O-Banden, die infolge der Koordination des Phosphorylsauerstoffs am Zinn zu niederen Wellenzahlen verschoben sind.

Kryoskopische Molmassebestimmungen für 3a und 3b in Benzen bestätigen die Bildung von Oligomeren. Die Konzentrationsabhängigkeit des Assoziationsgrades [3a: $n = 2.6$ (10 g/kg), $n = 1.3$ (6.5 g/kg); 3b: $n = 3$ (10 g/kg), $n = 1.1$ (3 g/kg)] weist auf eine schnelle Gleichgewichtseinstellung in Lösung hin.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Arbeiten wurden unter einer Argonatmosphäre ausgeführt und die verwendeten Lösungsmittel nach Standardvorschriften getrocknet und vor ihrer Verwendung destilliert.

Die Aufnahme der ^1H (200.13 MHz)-, ^{31}P (81.026 MHz)- und ^{119}Sn (74.63 MHz)-NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer WP 200 der Firma Bruker gegen TMS, H_3PO_4 (85%) bzw. Tetramethylzinn als externe Standards. Die IR-Aufnahmen erfolgten mit einem UR-20 der Firma Carl Zeiss Jena.

Die Bestimmung der Molmasse erfolgte Kryoskopisch in Benzen bei verschiedenen Konzentrationen.

O-Ethyl-O'-triphenylstannylyl-phosphonat 1b. In 300 ml Toluol werden 18.35 g (0.05 mol) Triphenylzinnhydroxid und 6.9 g (0.05 mol) Diethylphosphonat [$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$] unter Rühren über 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen des Lösungsmittels läßt man abkühlen und filtriert nach einigen Stunden den kristallinen Feststoff ab. Es resultieren 21.1 g (96% d.Th.) 1b vom Schmelzpunkt 178–180°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.61 ppm (3H, t, CH_3), 3.02 ppm (2H, m, OCH_2), 6.20 (1H, d, $^1\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 640 Hz), 7.04–7.76 ppm (15H, m, Ph, $^3\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 73 Hz).

Die Darstellung von 1c–d und 2a–d erfolgte analog. Die Ergebnisse der Charakterisierung sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

O-Methyl-O'-tributylstannylylphosphonat 3a. In 50 ml Toluol werden 14.9 g (0.025 mol) TBTO und 5.5 g (0.05 mol) Dimethylphosphonat unter Rühren 5 h auf 100°C erhitzt. Anschließend entfernt man die flüchtigen Bestandteile im Vakuum. 3a bleibt als zähes Öl zurück (Ausbeute: 18.4 g (96%)), das sich beim Destillieren zersetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.80–1.80 ppm (27H, m, n-Bu), 3.20 ppm [3H, d, $^3\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 12 Hz OCH_3], 6.47 ppm [1H, d, $^1\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 649 Hz PH]; MG (C_6H_6): 997 (Konzentration 10 g/kg).

O-Ethyl-O'-tributylstannylylphosphonat 3b. 13.8 g (0.1 mol) Diethylphosphonat werden unter Rühren mit 29.8 g (0.05 mol) TBTO versetzt und nach dem Abklingen der exothermen Reaktion für 4 h auf 100°C erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum bei 40–80°C verbleibt 3b als zähes Öl (Ausbeute: 38 g (97%)).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.75–1.90 ppm (30H, m, n-Bu, OCH_2CH_3), 3.66 ppm (2H, m, 8H, P—O—CH₂), 6.58 ppm [1H, d, $^1\text{J}(\text{P}-\text{H})$ 646 Hz, PH]; MG (C_6H_6): 1187 (Konzentration 10 g/kg).

LITERATUR

1. R. R. Holmes, R. O. Day, K. C. K. Swamy, L. G. Schmid, S. D. Burton und J. M. Holmes, *Main Group Met. Chem.*, **12**, 291 (1989), (dort weitere Literatur).
2. J. G. Masters, F. A. K. Nasser, M. B. Hossain, A. P. Hagen, D. van der Helm und J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.*, **385**, 39 (1990).
3. J. N. Pandey und G. Srivastava, *J. Organomet. Chem.*, **354**, 301 (1988).
4. K. Kellner, L. Rodewald und K. Schenzel, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. Elem.*, (vorstehende Mitteilung).
5. Ciba-Geigy AG., EP-PS 0.046.730 (03.03.1982); inv. J. Drabek.
6. V. G. Kumar Das, A. J. Kutubutheen, S. Balabasharan und Ng Seih Weng, *Main Group Met. Chem.*, **12**, 389 (1989).
7. K. C. Molloy, H. B. Hossain, D. van der Helm, D. Cunningham und J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **20**, 2402 (1981).
8. D. Cunningham, L. A. Kelley, K. C. Molloy und J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **21**, 1416 (1982).
9. T. P. Lockhart, W. F. Manders und F. E. Brinkman, *J. Organomet. Chem.*, **286**, 153 (1985).
10. M. Nadvornik, J. Holeček, K. Handlir und A. Lyka, *J. Organomet. Chem.*, **275**, 43 (1984).
11. S. J. Blunden und R. Hill, *Inorg. Chimica Acta*, **38**, L7 (1985).
12. K. C. Molloy, S. J. Blunden und R. Hill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1259 (1988).
13. S. J. Blunden, R. Hill und D. G. Gillies, *J. Organomet. Chem.*, **270**, 39 (1984).