

Polare Reaktionen an der covalenten Zinn-Phosphor-Bindung

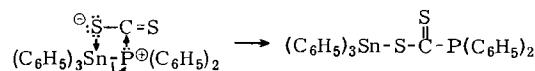
Von Dr. H. Schumann, Dr. P. Jutzi und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Übersichtliche Reaktionen ermöglichen seit kurzem einfache Synthesen von Organozinnphosphinen [1, 2] und damit das Studium der covalenten Sn-P-Bindung. Sie reagiert, wie am Beispiel des Diphenylphosphino-triphenylzinn gezeigt wird, beispielsweise mit CS₂, CSCI₂, CS(NH₂)₂, C₆H₅-NCO, C₆H₅-NCS (in siedendem Benzol) und COS (bei 100 °C im Bombenrohr), nicht aber mit CO₂. Dabei erhält man die in der Tabelle aufgeführten neuen Verbindungen. Man isoliert sie durch Einengen aus Benzol und Anreiben mit Pentan in kristalliner Form.

(C ₆ H ₅) ₃ Sn-P(C ₆ H ₅) ₂	Produkt	Fp [°C]	Ausb. [%]
CS ₂	R ₃ Sn-S-C(S)-PR ₂	(1)	68
COS	R ₃ Sn-O-C(S)-PR ₂	(2)	97
CSCI ₂	R ₃ Sn-S-CCl ₂ -PR ₂	(3)	93
CS(NH ₂) ₂	R ₃ Sn-S-C(NH ₂) ₂ -PR ₂	(4)	115
C ₆ H ₅ NCO	R ₃ Sn-N(C ₆ H ₅)-C(O)-PR ₂	(5)	22
C ₆ H ₅ NCS	R ₃ Sn-N(C ₆ H ₅)-C(S)-PR ₂	(6)	58
		(Zers.)	64
			71

Die den formal analogen „Einschiebungsreaktionen“ an der Si-N- und Sn-N-Bindung [3, 4] entsprechenden Umsetzungen verlaufen wohl nach einem polaren Vierzentren-Mechanismus, z.B.



Tetrakis-(diphenylphosphino)-zinn [1] reagiert mit CS₂ oder C₆H₅-NCO unter entsprechender Spaltung aller vier Sn-P-Bindungen im Molekül zu Zinn-tetrakis-(diphenylphosphino-dithiocarbonat), Fp = 55 °C, bzw. Zinn-tetrakis-(N-diphenylphosphinocarbonyl-N-phenylamid), Fp = 50 °C. Dagegen ist Tris-(triphenylstannyl)-phosphin [2] solchen Spaltungsreaktionen nicht zugänglich. Dieser Befund spricht für einen polaren Mechanismus der hier beschriebenen Reaktionen. Das freie Elektronenpaar am Phosphor, das den Angriff beginnt, ist beim Tris-(triphenylstannyl)-phosphin durch Wechselwirkung mit den drei Zinnatomen weitgehend „engagiert“.

In den IR-Spektren der Verbindungen (1) bis (4) wurde γ(Sn-S) bei 349 cm⁻¹ (1), 351 cm⁻¹ (3) und 352 cm⁻¹ (4), γ(Sn-O) bei 541 cm⁻¹ (2) gefunden. Die Struktur der Verbindungen (5) und (6) folgt aus der Abwesenheit der P-N-Frequenz im IR-Spektrum.

Eingegangen am 12. Juli 1965 [Z 22]

[1] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, J. organometallic Chem. 2, 159 (1964).

[2] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, Chem. Ber. 97, 2395 (1964).

[3] H. Brederveld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 276 (1962).

[4] K. Jones u. M. F. Lappert, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 358.

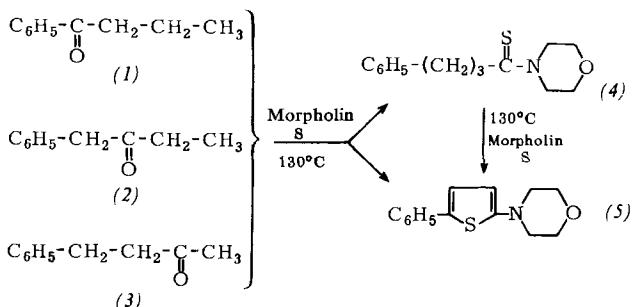
Bildung von 2-Morpholino-5-phenylthiophen bei der Willgerodt-Kindler-Reaktion mit stellungsisomeren 1-Phenylbutanonen

Von Prof. Dr. F. Asinger und Dipl.-Chem. A. Mayer

Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Setzt man die 1-Phenylbutanone (1) bis (3) mit 2 Mol Morpholin und 2 g-Atomen Schwefel je Mol Keton bei der Siedetemperatur des Morpholins (ca. 130 °C) um, so erhält man

neben dem zu erwartenden 4-Phenylbuttersäure-thiomorpholid (4), Fp = 57 °C, in allen Fällen das 2-Morpholino-5-phenylthiophen [1] (5), Fp = 134 °C, UV: λ_{max} = 210, 226, 328 m μ in Äthanol. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man (4) in die Reaktion einsetzt.



Die Struktur von (5) wurde durch Hydrolyse mit 50-proz. Schwefelsäure zur 4-Oxo-4-phenylbuttersäure und durch Synthese aus 4-Oxo-4-phenylbuttersäure-morpholid mit P₂S₅ sichergestellt.

Eingegangen am 12. Juli 1965 [Z 23]

[1] T. Bacchetti, A. Alemagna u. B. Danilie, Tetrahedron Letters 1965, 2001, berichteten kürzlich über die Bildung von Morpholino-thiophenen bei der Willgerodt-Kindler-Reaktion mit Alkinylketonen und β-Diketonen.

Synthese von β-Methoxy-α-nitropropionsäuremethylester, einem „geschützten“ α-Nitroacrylsäure-ester

Von Prof. Dr. K.-D. Gundermann und Dipl.-Chem. H.-U. Alles [*]

Organisch-Chemisches Institut der Bergakademie – Technische Hochschule, Clausthal-Zellerfeld

α-Nitroacrylsäure-ester sollten infolge des elektronenanziehenden Effektes der Nitro- und der Estergruppe zu den reaktionsfähigsten Acrylsäure-Derivaten gehören. Frühere Versuche, α-Nitro-β-alkoxypropionsäure-ester, d.h. Verbindungen vom Typ (3), als Vorstufen der α-Nitroacrylsäure-ester zu erhalten, führten zu α,α'-Dinitro-α-alkoxymethylglutarsäure-estern, den Michael-Additionsprodukten aus α-Nitroacrylsäure-ester und (3) [1].

α-Nitro-β-methoxypropionsäure-methylester (3) konnte jetzt durch Enthalogenierung von α-Brom-α-nitro-β-methoxypropionsäure-methylester (2) mit Natriumborhydrid erhalten werden (Zutropfen einer 10-proz. wäßrigen NaBH₄-Lösung in 50-proz. Überschuss zu einer 5-proz. Lösung von (2) in Methanol bei Raumtemperatur, wobei der pH-Wert durch gleichzeitige Zugabe von 30-proz. Schwefelsäure auf 4 bis 5 gehalten wird. Nach Abdampfen des Methanols i. Vak. wird ausgeäthert und der mit Natriumhydrogencarbonat neutralisierte Ätherextrakt fraktioniert. Ausbeute 70 %, Kp = 69 °C/0,3 Torr, n_D²⁰ = 1,4313). Die Enthalogenierung von (2) gelingt auch mit Kaliumjodid (in 10-proz. wäßrig-methanolischer Lösung bei -5 bis 0 °C; nach Abdampfen des Methanols i. Vak. wird ausgeäthert, der Ätherextrakt mit Natriumthiosulfat-Lösung vom Jod befreit und fraktioniert. Ausbeute ca. 70 %). Das Ausgangsmaterial (2), Kp = 73–75 °C/0,3 Torr, n_D²⁰ 1,4655, gewinnt man aus α-Brom-α-nitro-β-hydroxypropionsäure-methylester (1) [2] durch 4-tägiges Stehen mit Trimethyloxonium-fluoroborat oder weniger bequem durch Bromieren von α-Hydroxyimino-β-methoxypropionsäure-methylester (1) mit N-Bromsuccinimid und Oxydation des dabei entstehenden α-Brom-α-nitrosoesters mit KMnO₄.

Daß (3) leicht unter Methanolabspaltung in α-Nitroacrylsäure-methylester übergeht, wurde durch Abfangreaktionen bewiesen. So gibt das aci-Kaliumsalz von (3) in wäßriger