

EINIGE GRIGNARD-ANALOGE REAKTIONEN DER C-Sn-BINDUNG

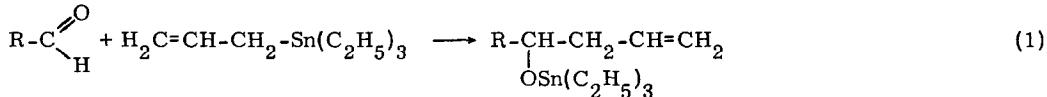
K. König und W.P. Neumann

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received 8 November 1966)

Obwohl einige Umsetzungen der C-Sn-Bindung altbekannt sind¹⁾, galt diese Bindung lange als recht inert. Erst in jüngster Zeit erkannte man, daß sie sowohl polar als auch radikalisch reagieren kann²⁾. Im Zuge unserer Studien³⁾ entstand die Frage, ob auch grignard-analoge Synthesen mit der C-Sn-Bindung möglich seien. Unseres Wissens ist hierüber bisher nichts bekannt.

Als Beispiel wählten wir zunächst die Allyl-zinn-Gruppe: Benzaldehyd addiert ab 100° Triäthyl-allyl-zinn gemäß Gleichung (1). Bei 150° ist die Reaktion ohne Lösungsmittel innerhalb 4 Stdn., bei 200° innerhalb 2 Stdn. beendet^{a)}. In Dibutyläther läuft sie trotz der Verdünnung nur wenig langsamer ab (bei 140° nach 6 Stdn. 80% Umsetzung^{a)}). Trockenes ZnCl₂ beschleunigt deutlich (bei 100° ohne Lösungsmittel 80% Umsetzung schon nach 2 Stdn.).

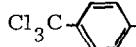
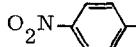
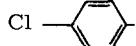
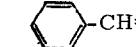


Dieses wirkt offensichtlich durch Komplexbildung mit dem Aldehyd⁴⁾ und erhöht so die Polarisierung der Carbonylgruppe. Die Reaktion mit der Allyl-Sn-Bindung ist also polar, sie wird durch verstärkte Elektrophilie des Carbonyl-C-Atoms begünstigt. Dies wird durch den beschleunigenden Einfluß von Substituenten mit -I-Effekt bestätigt. Chloral reagiert stark exotherm, so daß Kühlung erforderlich ist. Tabelle 1 faßt die nach Gleichung (1) erhaltenen Produkte zusammen.

Die Allyl-carbinole sind aus dem Addukt nicht durch Hydrolyse zu gewinnen, da diese

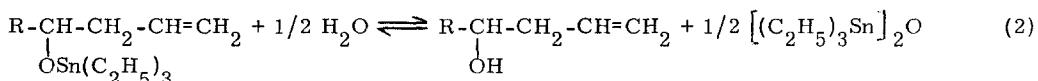
a) Der Fortgang der Umsetzung lässt sich leicht durch Titration entnommener Proben mit eingestellter benzolischer Jodlösung verfolgen.

Tabelle 1. Produkte, erhalten nach Gleichung (1), sowie daraus dargestellte Allyl-carbinole

	$^{\circ}\text{C}/\text{Stdn.}$	$\text{R}-\underset{\substack{ \\ \text{OSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{R}-\underset{\substack{ \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ^{b)}	Sdp. / Torr (Schmp.)	Ausbeute (isoliert), %	Sdp. / Torr (Schmp.)	Ausbeute (isoliert), %
R =							
	20/1	98/0.2	95	78/10	74		
	100/2	166/0.01	75	128/0.001	80		
	100/4	128/0.02	81	68/0.03 (27)	90		
	200/2	96/0.003	86	55/0.4	90		
	150/5	117/0.001	84	94/0.35	76		
n-C ₇ H ₁₅ -	150/25	122/0.35 (27)	85	120/12	76		

b) Die erhaltenen Carbinole waren optisch inaktiv.

reversibel ist. Beim Versuch der fraktionierten Destillation geht Wasser über, das Addukt wird zurückgebildet, Gleichung (2).



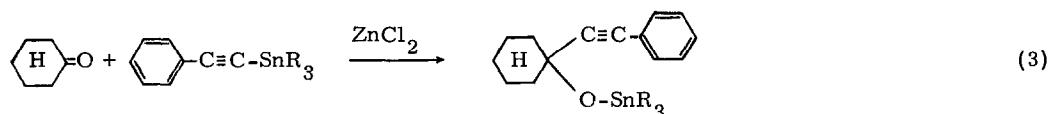
Gut gelingt die Aufarbeitung mittels Benzoesäure, deren Stannylester C₆H₅-COOSn(C₂H₅)₃ schwerflüchtig ist, oft aber noch einfacher mittels Malonsäure, deren Stannylester H₂C[COOSn(C₂H₅)₃]₂ in Petroläther unlöslich ist. Man versetzt das Addukt mit der halbmolaren Menge ätherischer Malonsäure, kocht auf, dampft den Äther ab, gibt leichtsiedenden Petroläther zu und saugt vom Malonsäure-bis-triäthylstannylester ab. Die freien Carbinole (siehe Tab. 1) können, wenn nötig, aus dem Filtrat durch fraktionierte Destillation weiter gereinigt werden ^{c)}.

c) Dieses "Malonat-Verfahren" bewährte sich auch bei anderen Problemstellungen, wenn Triäthylstannylreste in ein leicht abtrennbares Derivat zu überführen waren.

Alle Substanzen sind durch Sdp., evtl. Schmp., IR-Spektrum sowie n_D^{20} charakterisiert, im Falle bisher unbekannter Substanzen auch durch Elementaranalyse.

Mesityloxyd, Acetophenon und p-Bromacetophenon reagieren ohne Katalysator selbst bei 200° unvollständig mit Triäthyl-allyl-zinn, Benzophenon, Benzyliden-methylamin und -anilin gar nicht. Benzoylchlorid ergibt bei 170° zwar quantitativ Triäthylzinn-chlorid, außerdem jedoch nur polymeres Harz. Die Anhydride von Benzoësäure und Bernsteinsäure liefern bei 200° bzw. 150° wohl die erwarteten Mengen an Benzoësäure-triäthylstannylester bzw. Bernsteinsäure-bis-triäthyl-stannylester (Schmp. 133° , Sdp. $150^\circ/0.001$ Torr), daneben aber nur polymere Harze, die wir nicht identifizierten. Dagegen isolierten wir nach der Umsetzung von Acetanhydrid mit Triäthyl-allyl-zinn (6 Stdn. bei 150°) neben 95% d. Th. an Essigsäure-stannylester immerhin 44% d. Th. des erhofften Methyl-allyl-ketons, Sdp. 108° .

Im Gegensatz zur Allyl-zinn-Gruppe reagiert die Isopropyl-zinn-Bindung nicht mit Benzaldehyd. Wohl aber konnten mit der Äthynyl-zinn-Gruppe einige grignard-analoge Reaktionen ausgeführt werden. So addiert sich Triäthylstannyly-phenylacetylen glatt an die Carbonylgruppe von Chloral^{5, 6)}, mit mäßiger Ausbeute in Gegenwart von etwas trockenem $ZnCl_2$ auch an diejenige von Cyclohexanon⁶⁾, Gleichung (3).



Auch Phenylisocyanat ist zu einer ähnlichen Addition fähig, jedoch treten gleichzeitig über raschende Folgereaktionen auf. Hierüber soll später berichtet werden⁶⁾.

L I T E R A T U R

- (1) Übersicht: R.K. Ingham, S.D. Rosenberg und H. Gilman, Chem. Rev. 60, 459 (1960)
- (2) G.A. Razuvaev, N.S. Vyazankin et al., Chemie der Peroxyd-Verbindungen (russ.), Verlag der Wissenschaften, Moskau 1964, S. 283 ff., 298 ff.
- (3) W.P. Neumann, K. Rübsamen und R. Sommer, Chem. Ber. im Druck.
- (4) S.H. Dorchens und D.G. Williams, J.org.Chem., 28, 775 (1963) wiesen eine solche Komplexbildung nach.
- (5) R.G. Mirskov und V.M. Vlasov, Zh.Obshch. Khim. 36, 562 (1966)
- (6) W.P. Neumann und F.G. Kleiner, unveröffentlicht.