

### Preliminary communication

## Acylierung am Zinn durch Reaktion von Sn–H-, Sn–C-, Sn–Sn- und Sn–O-Gruppen mit Blei-tetraacetat

UDO CHRISTEN<sup>1</sup> und WILHELM P. NEUMANN

*Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund (BRD)*

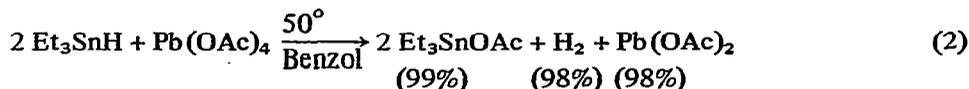
(Eingegangen den 24. April 1972)

Bei Studien über kurzlebige Radikale und insbesondere Acyloxy-Radikale  $R-CO-O\cdot$  interessierten uns mögliche Umsetzungen zwischen Organozinn-Verbindungen und Blei-tetraacetat. Dieses reagiert bekanntlich meistens polar ( $Pb(OCOCH_3)_3^+ + CH_3COO^-$ ), doch können Partner und Lösungsmittel starken Einfluss haben<sup>3,4</sup>. Andererseits sind auch radikalische Reaktionen bekannt (siehe z.B. Ref. 5), und die Verbindung wurde sogar, unter Photolyse, als Quelle für Acetoxy-Radikale empfohlen<sup>6</sup>. Bei der grossen Länge der Bindungen am Blei, deren geringer Dissoziationsenergie sowie leichten Polarisierbarkeit überrascht dieser Reichtum an Reaktionsmechanismen nicht. Ähnliches gilt für Organozinn-Verbindungen<sup>7</sup>. Somit war eine Reihe von Umsetzungsmöglichkeiten zu erwarten.

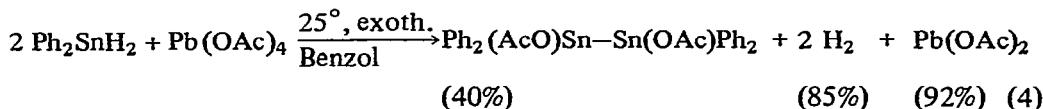
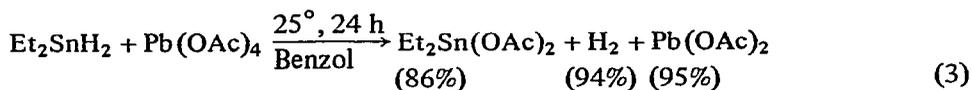
Die folgenden Reaktionen (1)–(9) verliefen meist schon bei Raumtemperatur leicht und einheitlich. Die %-Zahlen gelten für isolierte Mengen, die tatsächlich entstandenen Mengen dürften öfters höher liegen.



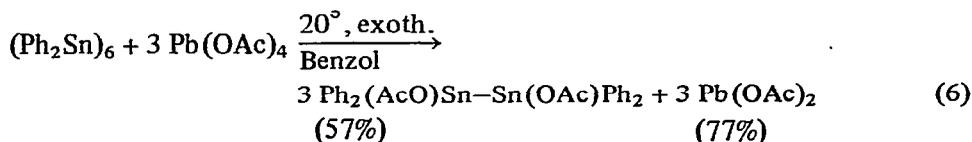
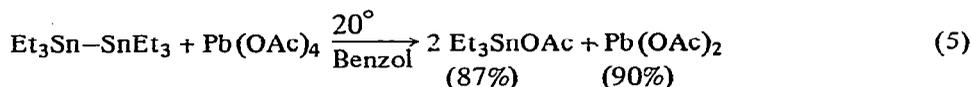
Freie Acetyloxy-Radikale entstehen nicht, denn es tritt keinerlei  $CO_2$  und  $CH_4$  auf<sup>2</sup>. Doch ist Umsetzung (1) offenbar radikalisch, denn zugesetztes Galvinoxyl verlangsamt sie erheblich. Überschüssiges Hydrid bildet mit der Essigsäure  $H_2$  (Gl. 2).



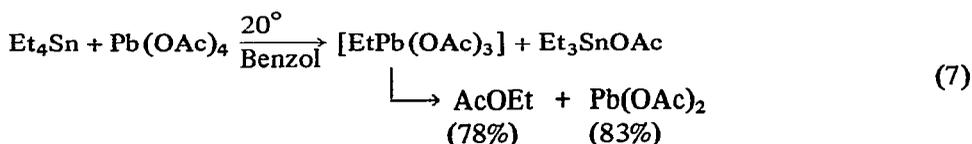
Mit Dihydrid entsteht das Diacetat (Gl. 3). Beim Diphenylderivat lässt sich leicht das zu erwartende Zwischenprodukt, das funktionell substituierte Distannan, isolieren (Gl. 4):



Dass auch Sn—Sn-Bindungen augenblicklich acetylierend gespalten werden, ähnlich wie durch Diacylperoxide<sup>8</sup>, zeigte sich beim Hexaäthyl-distannan (Gl. 5), und Dodecaphenyl-cyclohexastannan (Gl. 6). Als instabile Zwischenprodukte kommen solche mit Sn—Pb-Bindungen in Frage.



In aliphatischen Zinn-tetraalkylen, sonst relativ schwer oxydativ spaltbar<sup>7,8</sup>, wird bei stöchiometrischer Umsetzung eine C—Sn-Bindung angegriffen (Gl. 7), wie dies analog für Blei-alkyle bekannt ist<sup>9</sup>. Primär dürfte Alkylblei-triacetat entstehen, das im Medium zu Diacetat und Essigsäure-alkylester zerfällt, wie auch in anderen Fällen angenommen<sup>8,10</sup>.

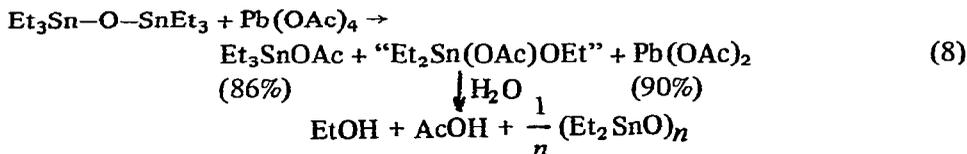


Am Reaktionsablauf sind freie Radikale beteiligt, denn bei 30° verkürzen 10 Mol-% AIBN (bei 30° entstehen hieraus nur äusserst wenig Radikale) die Halbumsatzzeit bereits auf die Hälfte (jodometrisch bestimmt).

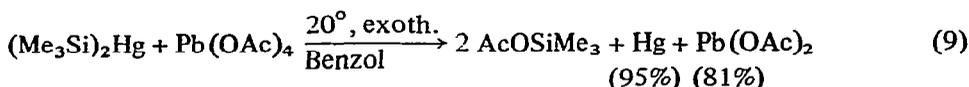
Analog zu Gl. (7) reagiert Me<sub>4</sub>Sn in Eisessig bei 20°. Nach 10 Min. ist kein Pb(OAc)<sub>4</sub> mehr nachweisbar. Im NMR-Spektrum entdeckt man Me<sub>3</sub>SnOAc und AcOMe genau im Molverhältnis 1/1.

Im Hexaäthyl-stannoxan wird die Sn—O-Bindung gespalten (Gl. 8). Mitunter setzt die Reaktion erst nach einer Inkubationszeit von einigen Minuten ein, dann aber exotherm unter starker Rotfärbung. Das zweite Produkt konnte nur anhand seiner Hydrolyse-

produkte bestimmt werden. Es dürfte durch die bekannte Umlagerung<sup>11</sup> aus Et<sub>3</sub>SnOOAc entstanden sein.



Bis(trimethylsilyl)-quecksilber bildet 2 Mole Essigsäure-silylester (Gl. 9), wovon 1 Mol aus intermediärem Me<sub>3</sub>SiPb(OAc)<sub>3</sub> entstanden sein dürfte. In diesem Falle gleiche sein Verhalten dem von Quecksilberdialkylen<sup>10</sup>.



Die Umsetzungen wurden stets mit der angegebenen Stöchiometrie ohne Überschuss eines Partners ausgeführt, mit luftempfindlichen Stoffen unter Argon. Kristalline Produkte kennzeichneten wir durch Schmp. (Misch-Schmp.), NMR- und IR-Spektrum, sowie öfters durch Elementaranalyse, flüchtige durch GC und spektroskopisch.

Uns liegt hier vorwiegend an der Mitteilung der experimentellen Ergebnisse. Studien der Mechanismen ergaben öfters das Vorliegen von S<sub>H</sub>2-Reaktionen, worauf wir später näher eingehen werden. Doch sei betont, dass wir in keinem Fall Folgeprodukte von freien Acetoxylradikalen, also CO<sub>2</sub> und etwa CH<sub>4</sub> auffinden konnten.

#### LITERATUR

- 1 U. Christen, *Dissertation Universität Dortmund*, 1972.
- 2 U. Christen und W.P. Neumann, *Chem. Ber.*, im Druck; K. Rübsamen, W.P. Neumann, Ra. Sommer und U. Frommer, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1290. Dort weitere Zitate.
- 3 Übersicht: R. Criegee, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 173.
- 4 Übersicht: R. Criegee in K.B. Wiberg (Hrsg.), *Oxidation in Organic Chemistry*, Academic Press, New York, 1965.
- 5 J.K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3609.
- 6 V. Franzen und R. Edens, *Liebigs Ann. Chem.*, 735 (1970) 47.
- 7 Übersicht: W.P. Neumann, *Die Organische Chemie des Zinns*, F. Enke, Stuttgart 1967; *The Organic Chemistry of Tin*, J. Wiley, London, 1970.
- 8 Übersicht: T.G. Brilkina und V.A. Shushunov, *Reactions of Organometallic Compounds with Oxygen and Peroxides*, Iliffe, London, 1969.
- 9 K.A. Kocheshkov und R.C. Freidlina, *Izv. Akad. Nauk USSR* (1950) 203; zitiert nach Ref. 4.
- 10 R. Criegee, P. Dimroth und R. Schempf, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 1337.
- 11 V.A. Shushunov und T.G. Brilkina, *Dokl. Akad. Nauk USSR*, 141 (1961) 1391; D.L. Alleston und A.G. Davies, *J. Chem. Soc.*, (1962) 2465.