

Journal of Organometallic Chemistry, 131 (1977) 215–224
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ABFANGREAKTIONEN KURZLEBIGER RADIKALE

XVII *. REAKTIONEN VON RADIKALEN $\text{Me}_3\text{Sn}\cdot$ MIT P=S- oder P-S-GRUPPEN IN ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN

GÉZA AVAR ** und WILHELM P. NEUMANN ***

*Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund, D 46 Dortmund 50,
 Postfach 500500 (Deutschland)*

(Eingegangen den 7. Oktober 1976)

Summary

$\text{Me}_3\text{Sn}\cdot$ radicals add to the sulfur atom of P=S groups in many phosphorus compounds under mild conditions. Different reaction sequences have been observed with Me_3SnH . Thus, $[\text{R}_2\text{P}(\text{S})]_2$ with excess Me_3SnH gives $\text{R}_2\text{PSSnMe}_3$ and a radical $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\cdot$, which forms $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ and finally R_2PH . $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{Ph}$ gives Ph_2PH and toluene, whereas $[\text{Me}_2\text{P}(\text{S})_2]\text{O}$ forms $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{SSnMe}_3$ and Me_2PH ; $(\text{PhO})_3\text{PS}$ and Ph_3PS form $(\text{PhO})_3\text{P}$ and Ph_3P , respectively, as well as $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{S}$. P—S groups may also be attacked by $\text{Me}_3\text{Sn}\cdot$, via an $\text{S}_{\text{H}}2$ reaction at the sulfur atom. This is the case for $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{SR}'$, some $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{SSR}'$ compounds and $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{SNR}'_2$ (NR'_2 being the morpholid residue), yielding $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{SSnMe}_3$ and appropriate radicals $\text{R}\cdot$, $\text{R}'\text{S}\cdot$ or $\text{R}'_2\text{N}\cdot$, respectively. The products are mostly isolated in good yields, and details of the mechanisms and driving forces are discussed.

Zusammenfassung

Radikale $\text{Me}_3\text{Sn}\cdot$ (I) addieren sich unter milden Bedingungen an den Schwefel von P=S-Gruppen vieler Phosphorverbindungen. Unterschiedliche Folgereaktionen mit Me_3SnH wurden beobachtet. So ergibt $[\text{R}_2\text{P}(\text{S})]_2$ $\text{R}_2\text{PSSnMe}_3$ und ein Radikal $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\cdot$, das mit überschüssigem Me_3SnH zuerst $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ und schliesslich R_2PH bildet. $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{Ph}$ ergibt Ph_2PH und Toluol, während $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{SSnMe}_3$ und Me_2PH aus $[\text{Me}_2\text{P}(\text{S})]_2\text{O}$ entstehen ähnlich wie $(\text{PhO})_3\text{P}$ bzw. Ph_3P aus $(\text{PhO})_3\text{PS}$ bzw. Ph_3PS , jeweils neben $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{S}$. Wie ersichtlich, können auch P—S-Gruppen mit I über einen $\text{S}_{\text{H}}2$ -Angriff am Schwefel reagieren. Dies trifft auch zu für

* Für XVI. Mitteilung, siehe Lit. 1.

** Teil der Dissertation, siehe Lit. 2.

*** Korrespondenzautor.

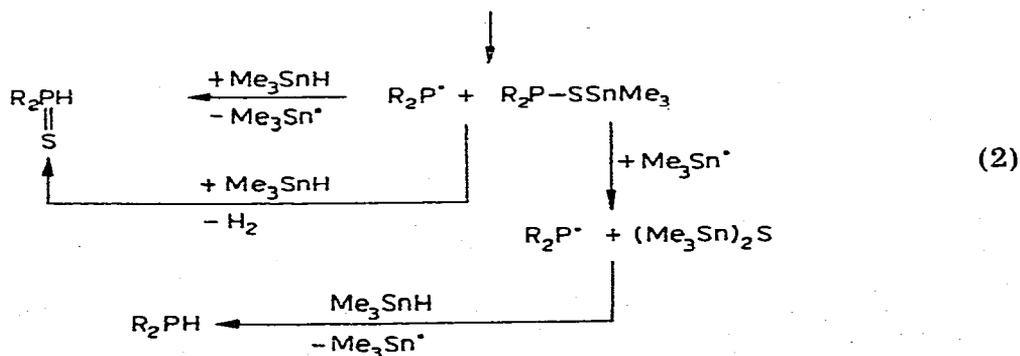
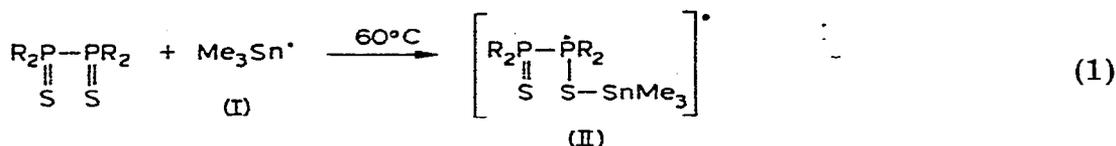
$(RO)_2P(O)SR'$, einige Verbindungen $(RO)_2P(O)SSR'$ und $(RO)_2P(O)SNR'_2$ (NR'_2 = Morpholid-Rest), wobei $(RO)_2P(O)SSnMe_3$ und entsprechende Radikale R'^\cdot , $R'S^\cdot$ oder R'_2N^\cdot entstehen. Die Produkte werden meist in guten Ausbeuten isoliert, Einzelheiten der Mechanismen und treibende Kräfte werden erörtert.

Einleitung

Nachdem geklärt war, dass das Phosphoratom in organischen Verbindungen nur unter besonders günstigen Umständen, Phosphor-ester und -perester aber leichter an einem ihrer Sauerstoffatome von Me_3Sn^\cdot oder Me_3Si^\cdot angegriffen werden können [1], lag es für uns nahe, schwefelhaltige Organophosphorverbindungen zu Vergleichen heranzuziehen. Sowohl bei Thioäthern [3] wie bei Derivaten von Thio-carbonsäuren [4] hatten wir nämlich eine deutlich grössere Reaktionsbereitschaft des Schwefels gegenüber Radikalen im Vergleich zu Sauerstoff in analoger Position festgestellt.

A. Reaktionen der Phosphor-Schwefel-Doppelbindung

Bei Versuchen, mittels Me_3Sn^\cdot eine S_H2 -Reaktion am P zu erreichen [1], wurde auch das Disulfid $Me_2P(S)P(S)Me_2$ mit Me_3SnH umgesetzt. Dabei entwickelte sich rasch der sehr unangenehme Geruch des Phosphins, Me_2PH , am Ausgang der Apparatur. Eingehende Untersuchung und Identifizierung aller Produkte erbrachte folgenden radikalischen Reaktionsablauf (Gl. 1, 2) mit mehreren überraschenden Stufen:



$R = Me, Et, Ph$

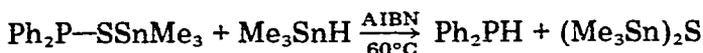
Zunächst einmal ergibt sich eine radikalische Entschwefelung der $P=S$ -Gruppe. Diese ist zwar mit weit energischer wirkenden Metallen oder Hydriden (z.B. CaH_2 , NaH) bekannt [5], wird aber, soweit über den Mechanismus überhaupt Angaben vorliegen, polar formuliert ($LiAlH_4$) [6]. Hier läuft sie radikalisch ab, und zwar

recht leicht und einheitlich: Stärker polare Lösungsmittel wie Chlorbenzol und Bu_2O beschleunigen praktisch nicht, dagegen beschleunigt AIBN stark (Verkürzung der Reaktionszeit auf höchstens ein Fünftel), und Galvinoxyl (8 Mol-%, berechnet auf das Diphosphin) unterbindet die Umsetzung völlig. Dem radikalischen Angriff an der P=S-Gruppe folgt also die Spaltung der P-P-Bindung, wobei sich das stannylierte Teilchen durch Reduktion des Phosphors zum dreiwertigen Zustand, das andere durch H-Abstraktion aus dem Hydrid zu $\text{R}_2\text{P(S)H}$ stabilisiert. Dieses ist in guten Ausbeuten zu isolieren, mit überschüssigem Hydrid reagiert es weiter, wie getrennt nachgewiesen, z.B. (ohne AIBN keine Umsetzung):

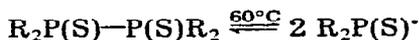


II muss sehr rasch oder gar synchron zu seiner Bildung (S_{H} 2 β -Reaktion) gespalten werden: Weder konnten wir das zu erwartende ESR-Signal entdecken (auch nicht bei der Bestrahlung mit Me_6Sn_2) noch das Abfangprodukt infolge H-Abstraktion (IR, PMR), selbst nicht bei grossem Hydrid-Überschuss.

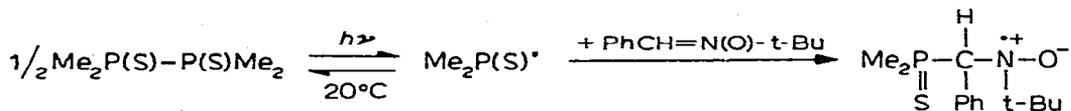
Das Zwischenprodukt $\text{R}_2\text{P-SSnMe}_3$ konnte bisher nicht direkt nachgewiesen werden. Jedoch ist sein Entstehen plausibel, und seine Weiterreaktion im angezeigten Sinne wurde getrennt bewiesen, z.B. (ohne AIBN keine Umsetzung):



Überraschend war weiterhin, dass die Umsetzung (Schema 1) auch ohne AIBN-Zusatz abläuft, wenn auch mindestens fünfmal langsamer (relativ am schnellsten noch mit $\text{R} = \text{Ph}$). Es müssen also Radikale spontan entstehen. Zwar bilden Diphosphin-disulfide beim 30–90 stündigem Erhitzen auf $140\text{--}180^\circ\text{C}$ Produkte, die auf eine Homolyse der P-P-Bindung hinweisen [7], über eine Dissoziation bei milden Bedingungen ist aber u.W. bisher nichts bekannt:



Unter Bestrahlung fanden wir sie jedoch schon bei Raumtemperatur, indem wir das Abfangprodukt des Phosphinsulfid-Radikals mittels ESR nachwiesen:



$$a_{\text{N}} = a_{\text{P}} = 15 \text{ G}, a_{\text{H}} = 3.5 \text{ G}$$

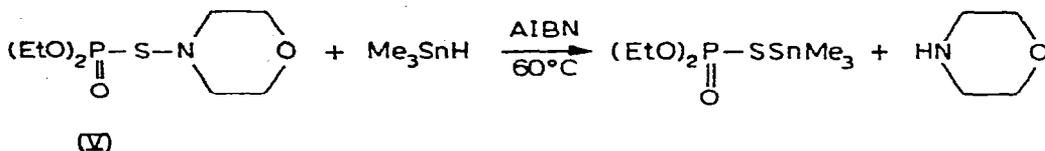
Ohne Belichtung konnten wir bei 60°C kein entsprechendes Signal erkennen. Anscheinend zersetzt sich das Abfangprodukt bei dieser Temperatur, wie aus anderen Beispielen bekannt, zu rasch.

Jedenfalls leuchtet ein, dass Gl. 1 mit $\text{R} = \text{Ph}$ schneller abläuft als mit $\text{R} = \text{Me}$, Et, denn das Phenylderivat dürfte, durch Mesomeriestabilisierung des entstehenden Radikals, wahrscheinlich auch durch sterischen Druck im Diphosphin, leicht dissoziieren.

Die P=O-Gruppe erwies sich gegenüber Stannyll- und Silylradikalen als inert [1]. Gl. 1 zeigt nun, dass die analoge P=S-Gruppierung jedoch reaktionsfähig ist.

wie schon früher beobachtet [10b], rasch Wasserstoff zur Thioessigsäure. Wir nehmen als Primärschritt einen Angriff des Stannylnadikals am phosphorseitigen Schwefel an, da dieser elektronenärmer als der andere sein dürfte (pK_S von $(EtO)_2P(O)SH$ 1.49 [12], von Thioessigsäure 3.33 [13]).

Die bisher beschriebenen Ergebnisse zeigen die hohe Affinität des Stannylnadikals zum Schwefel. Zur Ergänzung sollte auch ein Beispiel mit einer P—S—N-Gruppierung beigetragen werden. Hierzu diene uns das Morpholid-Derivat (V). Es reagiert bei 60°C nicht spontan, wohl aber vollständig bei Zusatz von AIBN:



C. Schluss

Insgesamt folgt aus den Ergebnissen dieser Arbeit und dem Vergleich mit denjenigen der voranstehenden [1]: Die Reaktionsgeschwindigkeit der untersuchten Phosphorsäure-Derivate mit Me_3Sn^\cdot , sofern sie überhaupt reagieren, nimmt ab in der Reihenfolge: Phosphorsäure-perester \approx Bis(phosphoryl)-disulfide $>$ Phosphoryl-acetyl-disulfid $>$ Thiophosphorsäure-S-benzylester $>$ Thiophosphorsäure-S-morpholid \approx Thiophosphorsäure-S-äthylester $>$ Thiophosphorsäure-S-methylester.

Me_3Sn^\cdot ist zu Schwefel in seinen verschiedenen untersuchten Bindungsarten, zumindest solange er dem Phosphor benachbart ist, weit affiner als zu Sauerstoff in entsprechender Position. Die Stärken der O—Sn- und der S—Sn-Bindung werden z. Z. als gleich angesehen [14]. Deshalb sind für das unterschiedliche Verhalten im Falle von P=O- bzw. P=S-Verbindungen die verschiedenen Stärken der beiden π -Bindungen (ca. 200 bzw. ca. 150 kJ/Mol [8]) wichtig, allgemein aber sicher auch die leichtere Oktetaufweitung beim Schwefel und damit die Erleichterung bzw. oft Ermöglichung der Ausbildung eines Übergangszustandes mit dem Radikal Me_3Sn^\cdot . Hierdurch wird der kinetische Weg zum Produkt erleichtert oder eröffnet.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden mit entgasten und entwässerten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Schutzgas diente Argon.

$R_2P(S)P(S)R_2 + Me_3SnH$

1.15 g (6.2 mMol) $Me_2P(S)P(S)Me_2$, 150 ml (12.4 mMol) Me_3SnH und 90 mg (0.6 mMol) AIBN wurden in 15 ml Benzol 2 h bei 60°C gerührt. Die Ausgangsverbindungen hatten sich nach dieser Zeit vollständig umgesetzt. Es waren entstanden: 6.6 mMol $Me_3SnSSnMe_3$ (PMR, Toluol als Bezugssubstanz zugewogen), 5.7 mMol $Me_2P(S)H$ (PMR), ca. 6 mMol Me_2PH (GLC). Ohne AIBN findet unter gleichen Bedingungen nur ein Umsatz von ca. 20% statt. Bei Zusatz von 8 Mol-% Galvinoxyl wird unter diesen Bedingungen eine Reaktion ganz unterbunden.

Analog wurden $\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{Et}_2$ und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{PPh}_2$ umgesetzt. Die Äthylverbindung reagiert etwa gleich schnell, die Phenylverbindung um den Faktor 3 schneller.

$\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{H} + \text{Me}_3\text{SnH}$

1.29 g (13.8 mMol) $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ wurden mit 3.68 ml (30 mMol) Me_3SnH und 58 mg (0.35 mMol) AIBN in 5 ml Benzol 2 h zum Rückfluss erhitzt. 37 Nml (12 %) H_2 und 1.4 mMol (10%) $\text{Me}_3\text{SnSSnMe}_3$ hatten sich gebildet. Durch mehrmalige Zugabe von 0.2–0.3 mMol AIBN und insgesamt 18 stündigem Erhitzen auf 60°C konnte vollständige Umsetzung erreicht werden.

$\text{Ph}_2\text{PSSnMe}_3 + \text{Me}_3\text{SnH}$

1.24 g (3.25 mMol) $\text{Ph}_2\text{PSSnMe}_3$ wurden zusammen mit 2 ml (16.4 mMol) Me_3SnH und 90 mg (0.55 mMol) AIBN in 3 ml Benzol 3 h auf 60°C erhitzt. Produkte: $\text{Me}_3\text{SnSSnMe}_3$ (GLC) und Ph_2PH (IR und GLC).

$\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{Me} + \text{PhCH}=\text{N}(\text{O})\text{t-Bu}$

0.20 g (1.1 mMol) $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ wurden mit ca. 30 mg t-BuNOCHPh in 3 ml Chlorbenzol im ESR-Gerät bei 25°C bestrahlt. Beim Erhitzen auf 60°C ohne Licht konnte kein Radikalsignal beobachtet werden.

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{Ph} + \text{Me}_3\text{SnH}$

2.49 g (8.05 mMol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{Ph}$ wurden mit 2.0 ml (16.1 mMol) Me_3SnH und 19 mg (0.12 mMol) AIBN zum Rückfluss erhitzt. Nach 5 h waren 7.0 mMol Toluol (GLC), 7.1 mMol Ph_2PH (GLC), 7.2 mMol $\text{Me}_3\text{SnSSnMe}_3$ (PMR) und 0.8 mMol Me_6Sn_2 entstanden.

$\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{OP}(\text{S})\text{Me}_2 + \text{Me}_3\text{SnH}$

0.190 g (0.94 mMol) $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{OP}(\text{S})\text{Me}_2$ wurden mit 0.4 ml (3.3 mMol) Me_3SnH und 45 mg (0.27 mMol) AIBN 3.5 h bei 60°C gerührt. Es hatten sich 20.9 Nml (0.93 mMol) Gas gebildet: 90% H_2 und 10% Me_2PH (GLC). Die flüchtigen Bestandteile wurden abdestilliert, zuletzt bei 10^{-3} Torr. Der Rückstand wurde aus Toluol umkristallisiert, und man erhielt 0.25 g (0.92 mMol) $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{SSnMe}_3$ (PMR, IR), Schmp. 134–135°C.

$\text{Ph}_3\text{PS} + \text{Me}_3\text{SnH}$

1.52 g (5.0 mMol) Ph_3PS wurden mit 1.30 ml (10.6 mMol) Me_3SnH und 0.81 g (4.95 mMol) AIBN zur Reaktion gebracht. Nach 6 h bei 60°C war das Me_3SnH vollständig umgesetzt. 4.68 mMol N_2 und 0.58 mMol H_2 waren entstanden. Das Produktgemisch bestand aus 3.25 mMol $\text{Me}_3\text{SnSSnMe}_3$ (65%, PMR), 1.3 mMol Me_6Sn_2 (26%, PMR) und 3.15 mMol Ph_3P (63%, GLC). Der Rest war im wesentlichen nicht umgesetztes Ph_3PS zusammen mit den Zersetzungsprodukten des AIBN.

$(\text{PhO})_3\text{PS} + \text{Me}_3\text{SnH}$

1.02 g (3.0 mMol) $(\text{PhO})_3\text{PS}$ wurden mit 1.22 ml (10.0 mMol) Me_3SnH und 0.45 g (2.75 mMol) AIBN 3 h bei 60°C gerührt. Hauptprodukte (PMR): $\text{Me}_3\text{SnSSnMe}_3$ (2.05 mMol, 68%) und Me_6Sn_2 (0.7 mMol). 65 Nml Gas hatten

sich gebildet, davon 2.7 mMol N_2 und 0.15 mMol H_2 (GLC). Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden bei 15 Torr abgesaugt, der Rückstand bei 10^{-3} Torr fraktioniert. Die Fraktion zwischen 164° und 170°C (0.62 g, 65%) wurde als $(PhO)_3P$ identifiziert (IR, PMR).

(RO)_2P(O)SR' + Me_3SnH

1.18 g (4.55 mMol) $(EtO)_2P(O)SCH_2Ph$, 1.22 ml (10.0 mMol) Me_3SnH und 56 mg (0.36 mMol) AIBN wurden in 2 ml Benzol 150 min auf 60°C erhitzt. 4.45 mMol (98%) Toluol waren entstanden (GLC). Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile bei 10^{-3} Torr wurde der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Man erhielt 1.21 g (81%) $(EtO)_2P(O)SSnMe_3$ (PMR, IR), Schmp. 75°C.

Ohne AIBN-Zusatz findet man nach 3 h bei 60°C einen Umsatz von ca. 10%.

Genauso wurden $(PhO)_2P(O)SEt$ und $(MeO)_2P(O)SMe$ umgesetzt. Äthan bzw. Methan wurden durch GLC nachgewiesen, die entstehenden Stannylester isoliert, und zwar für die Äthylverbindung 75% nach 3.5 h bei 60–70°C, für die Methylverbindung 56% nach 16 h bei 60°C.

(RO)_2P(O)SSP(O)(OR)_2 + Me_3SnH

1.27 g (3.7 mMol) $(EtO)_2P(O)SSP(O)(OEt)_2$ wurden in 10 ml Toluol volgelegt, und 2.0 ml (16 mMol) Me_3SnH innerhalb von 15 min bei Eiskühlung zugetropft. Augenblicklich trat eine Reaktion unter Gasentwicklung ein. Insgesamt entstanden 60 Nml Gas, als H_2 identifiziert (GLC). Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Produkte bei 15 Torr abgezogen. Aus dem Rückstand wurden 2.3 g (93%) $(EtO)_2P(O)SSnMe_3$ isoliert, Schmp. 73–74°C (Toluol).

Die Methylverbindung wurde analog umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute Stannylester: 89%; Schmp. 136–137°C (Toluol).

(EtO)_2P(O)SSStBu + Me_3SnH

Zu 1.22 ml (10.0 mMol) Me_3SnH in 5 ml Benzol wurden 1.13 g (4.4 mMol) $(EtO)_2P(O)SSStBu$ bei 5°C zugetropft. Nach 2 h bei 60°C wurden all flüchtigen Produkte bei 10^{-3} Torr abgezogen, darunter 3.8 mMol (87%) *t*-BuSH (GLC). 1.2 g (82%) $(EtO)_2P(O)SSnMe_3$ blieben zurück, Schmp. 74°C (Toluol). Während der Reaktion waren 12.2 Nml Gas entstanden (H_2 mit einer Spur Isobutan, GLC).

(EtO)_2P(O)SSC(O)Me + Me_3SnH

0.61 ml (5 mMol) Me_3SnH und 0.50 g (2.1 mMol) $(EtO)_2P(O)SSC(O)Me$ wurden in 2 ml Benzol bei Raumtemperatur 3 h gerührt. Dabei bildeten sich 38.5 Nml H_2 . Die flüchtigen Bestandteile wurden bei 10^{-3} Torr abgezogen. Der Rückstand (1.2 g) bestand aus einem 1 : 1-Gemisch von $CH_3C(O)SSnMe_3$ und $(EtO)_2P(O)SSnMe_3$ (PMR).

V + Me_3SnH

1.34 ml (11.0 mMol) Me_3SnH wurden mit 0.64 g (2.5 mMol) V und 44 mg (0.27 mMol) AIBN 2.5 h auf 60°C erhitzt. Bei 10^{-2} Torr und 50–120°C wurden all flüchtigen Produkte abdestilliert. Im Destillat konnten nachgewiesen werden (GLC, PMR): Morpholin, Me_6Sn_2 und unverändertes V, ausserdem Zersetzungsprodukte des AIBN. Aus dem Rückstand wurde 0.57 g (69%) Stannylester Schmp. 74°C (Toluol), isoliert.

Dank

Wir danken den Herren H. Maier und H.-J. Michel für zeitweise experimentelle Mitarbeit, verschiedenen Mitarbeitern des Instituts für Analysen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Bad Godesberg für eine Sachbeihilfe.

Literatur

- 1 G. Avar und W.P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 131 (1977) 207.
- 2 G. Avar, *Dissertation, Universität Dortmund, 1976.*
- 3 R. Henning, *Diplomarbeit, Universität Dortmund, 1974.*
- 4 (a) W.P. Neumann und J. Schwindt, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1346. (b) D.H. Barton und S.W. McCombie, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1975) 1574.
- 5 H. Niebergall und B. Langenfeld, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 64; W. Kuchen und H. Buchwald, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 162.
- 6 K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 704.
- 7 T. Emoto, R. Okazaki und N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 40 (1967) 1551.
- 8 W.G. Bentrude, in J.K. Kochi (Ed.), *Free Radicals*, Wiley, New York, 1973.
- 9 R. Henning, aus diesem Laboratorium, unveröffentlicht.
- 10 (a) W.P. Neumann und J. Schwindt, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1339; (b) *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1346; (c) M. Lehnig, J. Schwindt und W.P. Neumann, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1355.
- 11 O. Foss, *Acta Chem. Scand.*, 1 (1947) 8; V. Ertel und M. Zbirovký, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 21 (1956) 1454.
- 12 M.I. Kabachnik, T.A. Mastrukova, A.E. Shipov und T.A. Melentyeva, *Tetrahedron*, 9 (1960) 10.
- 13 W. Ostwald, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 3 (1889) 182.
- 14 J.L. Brokenshire und K.U. Ingold, *Int. J. Chem. Kinetics*, 3 (1971) 343.