

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.

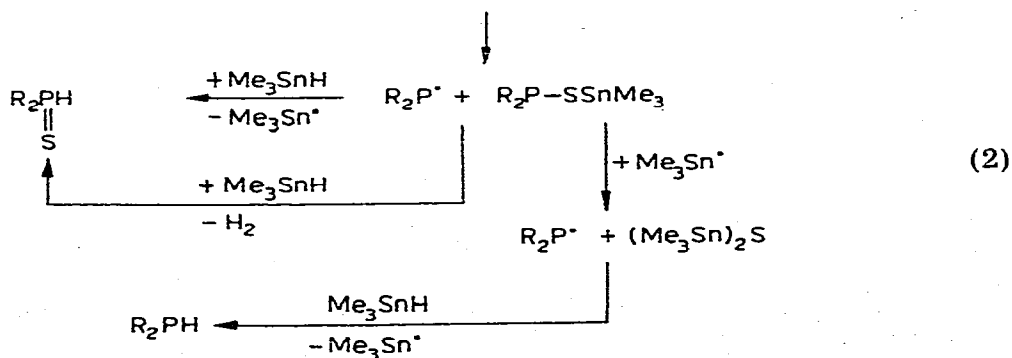
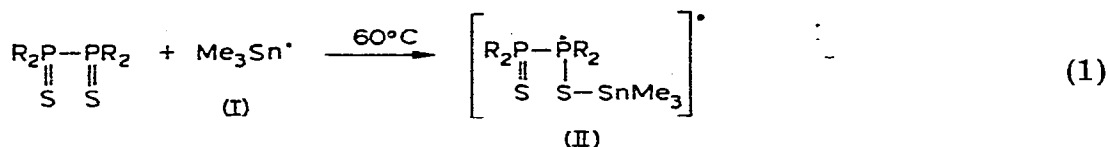
$(RO)_2P(O)SR'$, einige Verbindungen $(RO)_2P(O)SSR'$ und $(RO)_2P(O)SNR'_2$ (NR'_2 = Morpholid-Rest), wobei $(RO)_2P(O)SSnMe_3$ und entsprechende Radikale R'^\cdot , $R'S^\cdot$ oder R'_2N^\cdot entstehen. Die Produkte werden meist in guten Ausbeuten isoliert, Einzelheiten der Mechanismen und treibende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



$R = Me, Et, Ph$

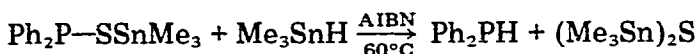
Zunächst einmal ergibt sich eine radikalische Entschwefelung der $P=S$ -Gruppe. Diese ist zwar mit weit energischer wirkenden Metallen oder Hydriden (z.B. CaH_2 , NaH) bekannt [5], wird aber, soweit über den Mechanismus überhaupt Angaben vorliegen, polar formuliert ($LiAlH_4$) [6]. Hier läuft sie radikalisch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

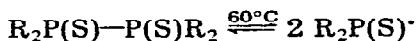


II muss sehr rasch oder gar synchron zu seiner Bildung (S_{H} 2 β -Reaktion) gespalten werden: Weder konnten wir das zu erwartende ESR-Signal entdecken (auch nicht bei der Bestrahlung mit Me_6Sn_2) noch das Abfangprodukt infolge H-Abstraktion (IR, PMR), selbst nicht bei grossem Hydrid-Überschuss.

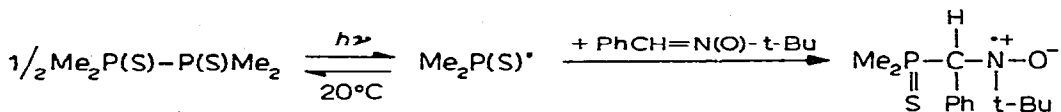
Das Zwischenprodukt $\text{R}_2\text{P-SSnMe}_3$ konnte bisher nicht direkt nachgewiesen werden. Jedoch ist sein Entstehen plausibel, und seine Weiterreaktion im angezeigten Sinne wurde getrennt bewiesen, z.B. (ohne AIBN keine Umsetzung):



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:



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

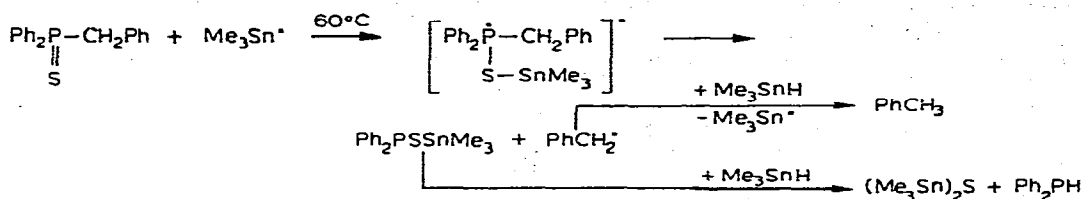
Ohne Belichtung konnten wir bei 60°C kein entsprechendes Signal erkennen. Anscheinend zersetzt sich das Abfangprodukt bei dieser Temperatur, wie aus anderen Beispielen bekannt, zu rasch.

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.

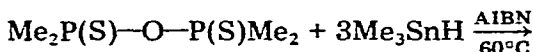
Ob dies nur für die Diphosphin-disulfide gilt oder allgemeiner für Verbindungen mit P=S-Gruppen, war nun zu klären. Für günstige Austrittsgruppen war dabei zu sorgen.

Wegen der relativ schwachen P—Benzyl-Bindung ($D \approx 200$ kJ/Mol [8]) wählten wir zunächst ein Benzyl-phosphin-sulfid. Es reagierte glatt wie folgt, wobei das Zwischenprodukt $\text{Ph}_2\text{PSSnMe}_3$ analog wie in Gl. 1 angenommen werden darf:



Die Produkte entstehen praktisch quantitativ. Aus dem Nachweis von Toluol folgt das Entstehen des Benzylradikals. Ob das formulierte Phosphoranylradikal als Übergangszustand ($S_{\text{H}}2\beta$ -Reaktion) oder als Zwischenstufe anzusprechen ist, muss vorerst offenbleiben.

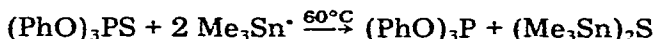
Als weiteres Beispiel diene Dimethylthiophosphinsäureanhydrid, das sich glatt wie folgt umsetzt:



Der Wasserstoff kann nun (a) bei der Weiterreaktion von primär gebildetem $\text{Me}_2\text{P(S)H}$ entstanden sein, siehe oben (Spaltung der P—O-Bindung der nicht angegriffenen Molekülhälfte) oder (b) aus der allerdings nicht nachweisbaren, intermediären Säure $\text{Me}_2\text{P(O)SH}$, jeweils mit Me_3SnH (Spaltung der P—O-Bindung der angegriffenen Molekülhälfte).

Weg (a) würde eine Analogie zu dem bei Thiocarbonsäure-estern $\text{RC(S)OR}'$ gefundenen [4b] darstellen, jedoch sollte das dabei entstehende $\text{Me}_2\text{P(D)H}$ wegen seiner langsameren Weiterreaktion zu finden sein. Da es nicht zu beobachten war (PMR), halten wir zunächst Weg (b) für wahrscheinlicher.

Ob auch Phenoxyreste (wegen der Stabilisierung als Phenoxy-Radikale) brauchbare Abgangsgruppen sind, sollte der Ester $(\text{PhO})_3\text{PS}$ erweisen. Jedoch entstand kein Phenol, vielmehr lief folgende Bruttoreaktion ab:



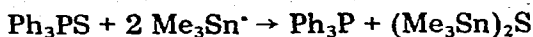
Da keine Kettenreaktion abläuft, musste folgerichtig zur Erzeugung der Stannylradikale aus Me_3SnH die stöchiometrische Menge AIBN eingesetzt werden, daneben bildete sich Distannan. Das primär sicher entstehende Radikal $(\text{PhO})_3\text{P}^\cdot-\text{SSnMe}_3$ wird also nicht durch H-Abstraktion aus dem Hydrid stabilisiert, sondern durch Spaltung der P—S-Bindung mittels eines weiteren Stannylradikals. Eine solche Spaltung ist schon durch Gl. 2 bekannt. 5% d.Th. an H_2 könnten auf eine Nebenreaktion, die spontane Spaltung zum isolierten Triphenylester und dem bisher anscheinend unbekanntem Radikal $\text{Me}_3\text{SnS}^\cdot$ hinweisen, das sich durch H-Abstraktion stabilisiert, wonach dann mit Me_3SnH Wasserstoff entsteht.

Dieses Beispiel zeigt einen weiteren Weg für ein Radikal mit der Gruppe P—S—

SnMe₃ zur Stabilisierung an, den Übergang des Phosphors zum dreibindigen Zustand unter Spaltung der P—S-Bindung. Damit entfällt die Notwendigkeit einer Abgangsgruppe.

Allerdings gilt dieses Konzept nicht uneingeschränkt. So reagierten der analoge Methylester (MeO)₃PS, zumindest unter gleichen Bedingungen (60°C, stöchiometrische Menge AIBN) nur zu 3%; (Et₂N)₃PS und (PhCH₂NH)₃PS gar nicht.

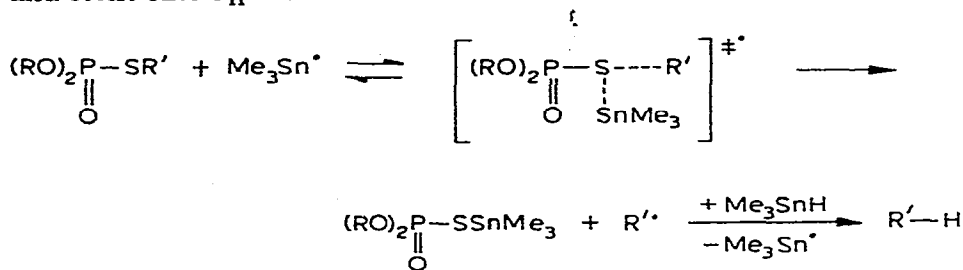
Vermeidet man jedoch starke Donatoren am P, z.B. in Ph₃PS, dann läuft die Umsetzung glatt nach folgender Bruttogleichung ab:



Auch hier legt nebenher entstehender Wasserstoff (12%) den Schluss nahe, dass das intermediäre Radikal, das sich dem direkten Nachweis mittels ESR entzog, sich untergeordnet spontan zu Ph₃P und Me₃SnS[•] spaltet.

B. Reaktionen von Phosphor-thioestern und -disulfiden.

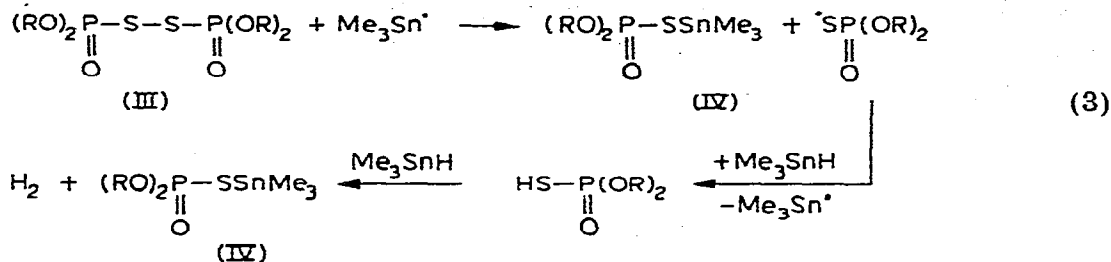
Stannyl-thioester reagieren, wie unter A gezeigt, mit Stannyl-radikalen unter Entschwefelung des Phosphors und Bildung von (R₃Sn)₂S. Alkyl-thioester zeigen jedoch unter Freisetzung des Alkylradikals eine andere Reaktion. Sie ist radikalisch, denn AIBN beschleunigt beträchtlich und Galvinoxyl hemmt stark, und stellt eine S_H2-Reaktion am Schwefel dar:



Überraschend wird nicht nur das mesomeriestabilisierte Benzylradikal abgespalten, sondern auch Et[•] und Me[•]. Formal ist die S—Sn-Bindung (ca. 330 kJ/Mol) um etwa 80 kJ/Mol stärker als die S—C-Bindung (250 kJ/Mol). Obige Verdrängung sollte also jedenfalls stattfinden (siehe jedoch das Verhalten analoger P—O-Verbindungen [1]). Me reagiert allerdings nur unter drastischen Bedingungen (56% CH₄ nach 16 h bei 60°C ohne Lösungsmittel), das sperrige Et wesentlich leichter (75% nach 3.5 h bei 60–70°C in benzolischer Lösung). Äthylreste liessen sich aus Alkyl-äthyl- oder Aryl-äthylthioäthern nicht mittels Me₃Sn[•] verdrängen [9]. Dass in unserem Fall für R' = Et die S_H2-Reaktion am S abläuft, zeigt, dass der Phosphorylrest deutlich elektronenanziehend ist und somit die Anlagerung des nukleophilen Stannylradikals erleichtert.

Mit R' = CH₂Ph läuft die Umsetzung auch ohne AIBN ab, wenn auch langsam (10% Umsatz bei 60°C nach 3 h). Daraus folgt für 60°C ein Spontanzerfall des Phosphoryl-benzylthioesters, wahrscheinlich nur in minimalem Umfang. Die Kettenlänge der S_H2-Reaktion könnte nämlich, so wie bei anderen Sulfiden und Me₃Sn[•] gezeigt (ca. 10⁵) [9], sehr gross sein.

Die elektronenziehende Wirkung des Phosphorylrestes liess erhoffen, dass analoge Disulfide dem radikalischen Angriff leicht zugänglich sind, nachdem wir das reaktionsfreudige Verhalten analoger Carbonsäure-Derivate kannten [10]. Tatsächlich reagieren Bis(dialkoxy-phosphoryl)-disulfide mit Me_3SnH bereits bei 0°C spontan. Die Bildung von H_2 erweist das intermediäre Auftreten der Ester-säure $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{SH}$, die Hemmung durch Galvinoxyl den radikalischen Charakter des entscheidenden Schrittes:

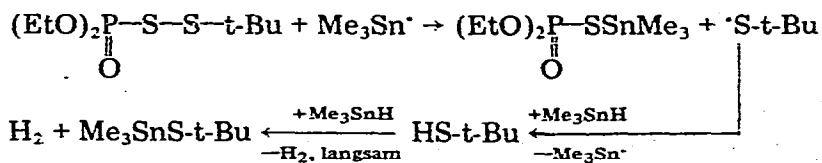


Es liegt also eine weitere $\text{S}_\text{H}2$ -Reaktion des Stannylradikals am Schwefel vor. Die Umsetzung ist quantitativ, die Stannyl-thioester (IV) konnten in guten Ausbeuten isoliert werden (89 bzw. 93%). Zur eindeutigen Identifizierung wurden Vergleichspräparate aus den NH_4 -Salzen der zugehörigen Ester-thiosäuren und Me_3SnCl dargestellt. Disulfide (III) sind wegen ihrer Thermolabilität nicht destillierbar [11], auch dunkelten sie bei uns, selbst bei 0°C , innerhalb mehrerer Wochen. Daraus und aus dem spontanen Start der Umsetzung 3 darf man auf eine selbst bei 0°C merkliche Dissoziation schliessen:

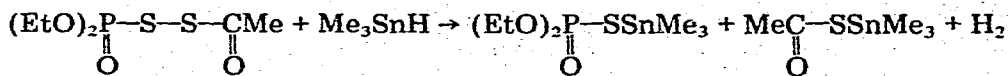


Die Stärke der S—S-Bindung ist hier nicht bekannt, jedoch muss sie, nach der Reaktionsgeschwindigkeit mit Me_3SnH zu schliessen, noch geringer sein als diejenige der Thiuramdisulfide, 130–135 kJ/Mol [10b].

Wenn man von den Diacyl-disulfiden der Carbonsäuren auf diejenigen der Phosphorsäure hinsichtlich ihrer Angreifbarkeit durch $\text{R}_3\text{Sn}^\bullet$ schliessen durfte, so sollte dies auch für die entsprechenden Acyl-alkyl-disulfide zutreffen. Tatsächlich reagiert das t-Bu-Derivat schon bei 25°C spontan, Galvinoxyl hemmt stark:



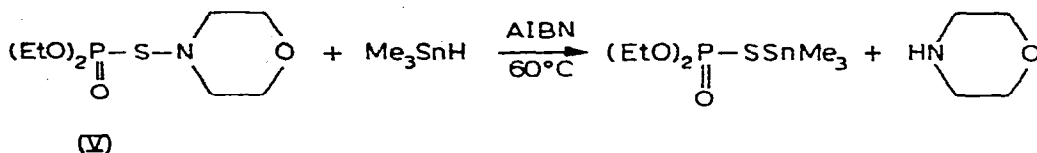
Die Produkte liessen sich in guter Ausbeute isolieren bzw. nachweisen, H_2 entstand zu 10% unter den Reaktionsbedingungen. Zur Vervollständigung des Bildes diene die spontane Umsetzung des gemischten Acyl-disulfides, die bei 25°C nach 3 h beendet ist (das entspricht etwa derjenigen des Diacetyl-disulfids [10c]):



COS wurde nicht beobachtet, das intermediäre Radikal MeCOS^\bullet abstrahiert also,

wie schon früher beobachtet [10b], rasch Wasserstoff zur Thioessigsäure. Wir nehmen als Primärschritt einen Angriff des Stannylradikals 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 Stannylradikals 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.