

## EINIGE GRIGNARD-ANALOGUE REAKTIONEN DER C-Sn-BINDUNG

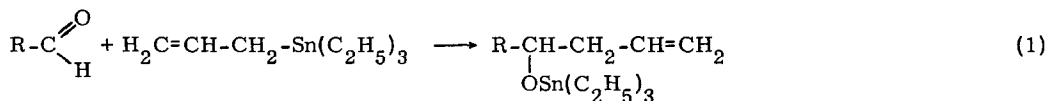
K. König und W.P. Neumann

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received 8 November 1966)

Obwohl einige Umsetzungen der C-Sn-Bindung altbekannt sind <sup>1)</sup>, galt diese Bindung lange als recht inert. Erst in jüngster Zeit erkannte man, daß sie sowohl polar als auch radikalisch reagieren kann <sup>2)</sup>. Im Zuge unserer Studien <sup>3)</sup> 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 <sup>a)</sup>. In Dibutyläther läuft sie trotz der Verdünnung nur wenig langsamer ab (bei 140° nach 6 Stdn. 80% Umsetzung <sup>a)</sup>). Trockenes ZnCl<sub>2</sub> beschleunigt deutlich (bei 100° ohne Lösungsmittel 80% Umsetzung schon nach 2 Stdn.).








Dieses wirkt offensichtlich durch Komplexbildung mit dem Aldehyd <sup>4)</sup> 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

---

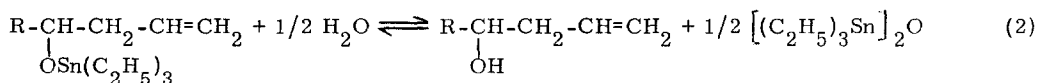
a) Der Fortgang der Umsetzung läßt sich leicht durch Titration entnommener Proben mit eingestellter benzolischer Jodlösung verfolgen.

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

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	°C/Stdn.	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{OSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array} \quad \text{b)}$	
		Sdp./Torr (Schmp.)	Ausbeute (isoliert), %	Sdp./Torr (Schmp.)	Ausbeute (isoliert), %
Cl <sub>3</sub> C- 	20/1	<b>98/0.2</b>	95	78/10	74
O <sub>2</sub> N- 	100/2	166/0.01	75	128/0.001	80
Cl- 	100/4	128/0.02	81	68/0.03 (27)	90
	200/2	96/0.003	86	55/0.4	90
 -CH=CH-	150/5	117/0.001	84	94/0.35	76
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	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).

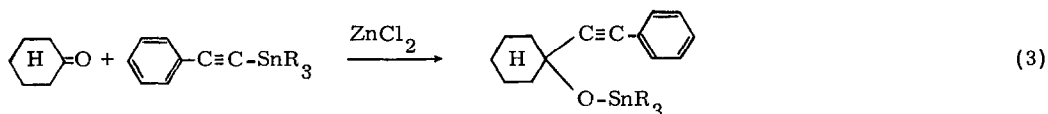


Gut gelingt die Aufarbeitung mittels Benzoesäure, deren Stannylester  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  schwerflüchtig ist, oft aber noch einfacher mittels Malonsäure, deren Stannylester  $\text{H}_2\text{C}[\text{COOSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$  in Petroläther unlöslich ist. Man versetzt das Addukt mit der halb-molaren 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 <sup>c)</sup>.

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  $200^\circ$  unvollständig mit Triäthyl-allyl-zinn, Benzophenon, Benzyliden-methylamin und -anilin gar nicht. Benzoylchlorid ergibt bei  $170^\circ$  zwar quantitativ Triäthylzinn-chlorid, außerdem jedoch nur polymeres Harz. Die Anhydride von Benzoesäure und Bernsteinsäure liefern bei  $200^\circ$  bzw.  $150^\circ$  wohl die erwarteten Mengen an Benzoesäure-triäthylstannylester bzw. Bernsteinsäure-bis-triäthyl-stannylester (Schmp.  $133^\circ$ , 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  $150^\circ$ ) neben 95% d. Th. an Essigsäure-stannylester immerhin 44% d. Th. des erhofften Methyl-allyl-ketons, Sdp.  $108^\circ$ . 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 Triäthylstannyl-phenylacetylen glatt an die Carbonylgruppe von Chloral <sup>5, 6)</sup>, mit mäßiger Ausbeute in Gegenwart von etwas trockenem  $ZnCl_2$  auch an diejenige von Cyclohexanon <sup>6)</sup>, Gleichung (3).



Auch Phenylisocyanat ist zu einer ähnlichen Addition fähig, jedoch treten gleichzeitig überraschende Folgereaktionen auf. Hierüber soll später berichtet werden <sup>6)</sup>.

## 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. Rübsemann 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.