

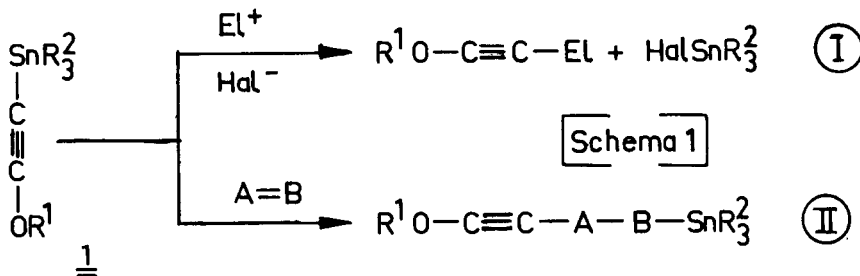
SUBSTITUTIONEN UND INSERTIONEN AN STANNYLIERTEN INETHERN

Gerhard Himbert* und Lothar Henn

Fachbereich Chemie der Universität, Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Abstract: Stannylethynyl ethers 1 react with acyl halides or some elemental halides under substitution of the stannyl group; the carbonyl group of ketenes insert into the single bond between the acetylenic carbon atom and the stannyl group.

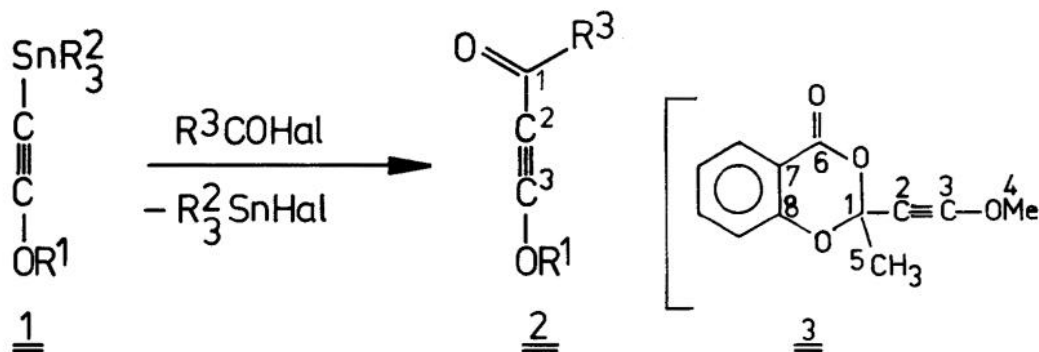
Im Gegensatz zu silylierten Inethern (1; Si statt Sn), die bei den Umsetzungen mit elektrophilen Verbindungen nach Literaturangaben ¹⁾ nur Additionen bzw. Cycloadditionen an der elektronenreichen C/C-Dreifachbindung gestatten, reagieren (Stannylethynyl)ether 1 mit elektrophilen Teilchen bzw. mit elektrophilen π -Systemen oft unter Substitution (I) der Stannylgruppe bzw. unter Insertion (II) des π -Systems in die Acetylenkohlenstoff-Zinn-Einfachbindung unter Bildung neuer Inetherderivate (s. Schema 1).



Wir möchten an dieser Stelle unsere ersten Ergebnisse mitteilen, die wir bei Einwirken einiger Elektrophile auf stannylierte Inether 1 erhalten haben.

Die für die Untersuchungen erforderlichen Inether 1 werden analog einer Literaturvorschrift ²⁾ in guten bis sehr guten Ausbeuten durch Umsetzung von β -H Inethern mit Butyllithium und den entsprechenden Chlorstannanen erhalten (s. Tab. 1). Es handelt sich bei ihnen um relativ stabile und lagerfähige Verbindungen; 1b und 1c sind bisher nicht beschrieben.

Die stannylierten Inether 1 reagieren gemäß Schema 1, (I) mit Säurehalogeniden in Acetonitril bei Raumtemperatur oder bei leichtem Erwärmen bevorzugt zu den entsprechenden Acylinethern 2. Der Mechanismus dieser Substitution läßt sich plausibel durch einen Additions-Eliminierungs-Prozeß am Inether- β -C-Atom erklären. Die Isolierung von 2, d.h. vor allem die Abtrennung von mitentstandenen Chlorstannan-Derivat, gelingt in befriedigender Weise durch Säulenchromatographie an vorgetrocknetem Kieselgel (s. Tabelle 1).



<u>1</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>2</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
R ¹	Et	Me	Me	R ¹	Et	Et	Me	Me
R ²	Me	Me	Ph	R ³	CH(OAc)Ph	CH ₂ Ph	CH ₂ OPh	CH ₂ Br

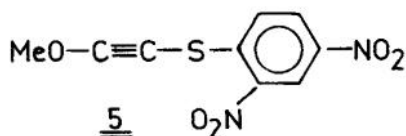
Die gezeigte Umsetzungsweise eröffnet einen relativ leichten Zugang zu den säure- und basenempfindlichen (Alkoxyethinyl)ketonen 2; nur drei Vertreter dieser Stoffklasse sind bisher beschrieben^{3,4}). Sie wurden erhalten durch eine recht delikate Oxidation³) empfindlicher Carbinole bzw. durch Acylierung von in situ erzeugten Kupfer-alkoxyacetylenen⁴).

Bei der Umsetzung der stannylierten Inether 1 mit 0-Acetylsalicylsäurechlorid isoliert man in hohen Ausbeuten überraschenderweise die entsprechenden Benzo-1,3-dioxan-4-on-Verbindungen; so liefert z.B. 1b das kristalline Derivat 3. Stannylierte Inamine reagieren dagegen mit dem gleichen Säurechlorid zum offenkettigen Acylinamin^{5,6}).

Auch einige andere Elementhalogenide können die Stannylgruppe praktisch quantitativ verdrängen. So erhielten wir bei der Umsetzung von 1a mit Chlordiphenylarsan bzw. von 1b mit 2,4-Dinitrobenzolsulfonylchlorid die neuen heterosubstituierten Inether-Derivate 4 bzw. 5⁷).



4



5

Tabelle 1. Präparative und spektroskopische Daten der neuen Inether 1-6.

<u>1 - 6</u>	Ausb. %	Sdp. Schmp.	IR(Film) ^{a)} [cm ⁻¹]		¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ]	
			C≡C	And. Absorpt.	OR ¹	And. Signale
<u>1b</u>	76	52-54 ^o C 12 Torr	2160	774 (SnMe ₃)	3.85 (s)	0.22 (s; SnMe ₃)
<u>1c</u>	88	65-66 ^o C	2160	1424 (SnPh)	3.87 (s)	-
<u>2a</u>	43	Ø ^{b)}	2224	1667 (C=O)	1.35 (t) 4.25 (q)	2.18 (s; COCH ₃) 5.98 (s; CHOAC)
<u>2b</u>	27	Ø ^{b)}	2226	1661 (C=O)	1.31 (t) 4.19 (q)	3.75 (s; CH ₂ Ph)
<u>2c</u>	60	Ø ^{b)}	2234	1682 1662 (C=O)	3.98 (s)	4.59 (s; CH ₂ OPh)
<u>2d</u>	53	Ø ^{b)}	2240 2219	1671 1663 (C=O)	4.19 (s)	4.03 (s; CH ₂ Br)
<u>2e</u>	c)	Ø ^{b)}	2230	1665 (C=O)	4.17 (s)	1.18 (s; tBu) 3.30 (s; CH)
<u>3</u>	76	72-73 ^o C	2266	1741 (C=O)	3.74 (s)	2.00 (s; Me)
<u>4</u>	c)	Ø ^{b)}	2181	1435 (AsPh)	1.38 (t) 4.10 (q)	-
<u>5</u>	32	104-105 ^o C	2205	1521 (NO ₂) 1340	4.14 (s)	-
<u>6</u>	47	153-154 ^o C	2248	2170 (C≡N)	3.49 (s)	1.24 (s; tBu)

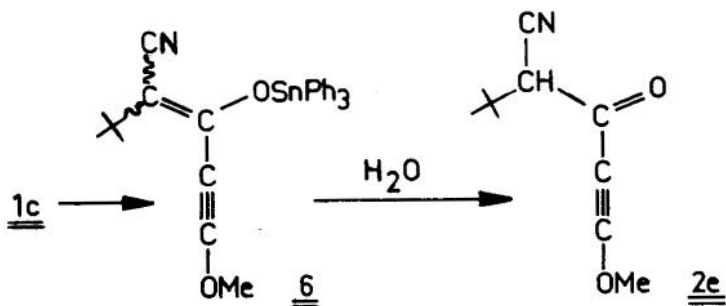
a) Kristalline Verbindungen als KBr-Preßling: 1c, 3, 5 und 6

b) Nur als Rohöl nach säulenchromatographischer Reinigung

c) Ausbeute bisher nicht bestimmbar; nach spektroskopischen Daten praktisch quantitative Bildung.

Anhang: ¹³C-NMR (CDCl₃): 2d: 178.38 (s; C-1); 41.44 (s; C2); 107.03 (s; C-3); 68.04 (q; OMe); 35.99 (t; CH₂Br). 3: 99.07 (s; C1), 35.01 (s; C2); 94.53 (s; C3); 66.06 (q; C4); 28.90 (q; C5); 161.53 (s; C6); 114.69 (s; C7); 156.59 (s; C8); 117.24, 123.23, 129.65, 136.15 (4d; 4 Aromaten CH).

Insertion gemäß (II) des Schemas 1 konnten wir bei der Umsetzung der stanniierten Inether 1c mit disubstituierten Ketenen beobachten: So reagiert z.B. das Triphenylstannyl-Derivat 1c mit tert-Butylcyanketen zum kristallinen Eninether 6; die Carbonylgruppe des Ketens übernimmt dabei gemäß Schema 1 den (A=B) Part. Die Hydrolyse zum Acylinether 2e haben wir spektroskopisch in Lösung verfolgt.



Die Konstitution der erhaltenen neuen Inetherderivate ist durch IR-, ¹H-NMR- und teilweise auch durch ¹³C-NMR-Daten abgesichert (s. Tabelle 1).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. H. Heydt und Herrn K. Joerg für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren.

Literatur

- 1) Yu. I. Baukov, G.S. Zaitseva, L.I. Livantsova, I.A. Savost'yanova und I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 49, 2156 (1979).
- 2) S.V. Ponomarev, M.B. Erman, S.A. Lebedev, S. Ya. Pechurina und I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 41, 127 (1971).
- 3) G. Stork und M. Tomasz, *J. Am.Chem.Soc.* 86, 471 (1964).
- 4) M. Bourgain und J.-F. Normant, *Bull.Soc.Chim. Fr.* 1973, 2137.
- 5) G. Himbert, M. Feustel und M. Jung, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, im Druck.
- 6) Das ambivalente Verhalten von O-Acetylsalicylsäurechlorid ist bekannt; s. C. Rüchardt und S. Rochlitz, *Liebigs Ann. Chem.* 1974, 15 und dort zitierte Literatur.
- 7) Bisher ist in der Literatur nur der Austausch der Stannylgruppe gegen den Germylrest beschrieben: S.V. Ponomarev, C. Ya. Pechurina u. I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 39, 1171 (1969).

(Received in Germany 17 April 1981)