

GERHARD BÄHR und ROLF GELIUS

Organozinnverbindungen mit raumfüllenden Arylgruppen, III¹⁾**Über zwei kristalline Formen von Hexakis-biphenyl-(2)-distannan**

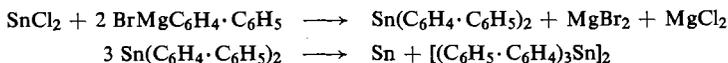
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 30. Januar 1958)

Hexakis-biphenyl-(2)-distannan wurde als Produkt der Disproportionierung von Bis-biphenyl-(2)-zinn in einer tiefschmelzenden, durch Umsetzung von Tris-biphenyl-(2)-zinnbromid mit Natrium in einer hochschmelzenden Form erhalten; beide sind farblos und unterscheiden sich auch stark in Kristallform und Löslichkeit; anscheinend liegt ein Fall von Atropisomerie vor.

A. TIEFSCHMELZENDE FORM (I)

Während das gelbe Di-phenanthryl-(9)-zinn, wie wir noch mitteilen werden, auch durch energische Maßnahmen nicht zu freiem Zinn und Hexakis-phenanthryl-(9)-distannan zu disproportionieren ist (wohl hauptsächlich aus sterischen Gründen), ließ sich unter den Produkten der Disproportionierung des bei Einwirkung von Biphenyl-(2)-magnesiumbromid oder Biphenyl-(2)-lithium auf Zinn(II)-chlorid unter Stickstoff primär gebildeten Bis-biphenyl-(2)-zinns das Distannan als relativ niedrigschmelzende und gut lösliche Form in sehr kleiner Menge (5 bis 6% d. Th.) isolieren²⁾:



Die regelmäßigen sechseckigen Tafeln zeigen in der Aufsicht prächtigen Silberglanz, wie er auch dem Hexacyclohexyl-distannan eigentümlich ist³⁾; sie schmelzen scharf bei 170° (korr.) und sind recht luftbeständig, während sich ihre anfangs farblosen benzolischen Lösungen nach mehreren Tagen bei Luftzutritt leicht gelblich färben. Diese Form ist wenig löslich in heißem Äthanol, etwas besser in heißem Essigester und leicht in heißem Benzol.

Form I zeigt die chemischen Eigenschaften eines typischen Distannans: In Benzol-Lösung reduziert es Kaliumpermanganat in Aceton schon in der Kälte sofort, Silbernitrat in Aceton langsamer, aber rasch beim Kochen zu Silber, Quecksilber(II)-chlorid in der Wärme langsam zu Kalomel. Halogene (Brom in Tetrachlorkohlenstoff, Jod in Benzol) werden bei Einsatz kleiner Mengen in der Kälte glatt addiert.

¹⁾ II. Mittel.: G. BÄHR und R. GELIUS, Chem. Ber. **91**, 818 [1958], vorstehend.

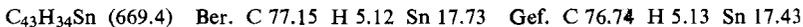
²⁾ Der Verlauf der Umsetzung im Einzelnen ist kompliziert und von den Versuchsbedingungen abhängig; so erhielt man stets etwas Tetra-phenyl-zinn (I), wenn Zinn(II)-chlorid mit Biphenyl-(2)-lithium-Lösung gekocht wurde.

³⁾ E. KRAUSE und R. POHLAND, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 532 [1924].

B. HOCHSCHMELZENDE FORM (II)

Die zweite Form (II) des Hexakis-biphenyl-(2)-distannans wurde bei der Einwirkung von Natrium auf Tris-biphenyl-(2)-zinnbromid⁴⁾ in Xylol erhalten. Dabei sind eng begrenzte Versuchsbedingungen genau zu beachten⁵⁾. Das Xylol muß gut getrocknet sein, das Natrium durch energisches Schütteln (Rühren genügt nicht) feinst verteilt werden, doch ist Sieden des Ansatzes zu vermeiden. Die Ausbeute an noch ziemlich unreinem Rohprodukt beträgt um 45% d. Th. Gereinigt⁶⁾ bildet Form II schneeweiße, glänzende mikrokristalline Rhomben, die bei 288–289° (korr.), also um mehr als 100° höher als Form I, schmelzen. Im Einklang mit der Ausbildung kleinerer Einzelkristalle ist II durchgängig schwerer löslich; es löst sich nicht in Äthanol, wenig in heißem Essigester, schwer in kaltem, besser in heißem Benzol, gut in heißem Ligroin oder Pyridin.

Die Darstellung von Hexakis-biphenyl-(2)-distannan, ausgehend von Tris-biphenyl-(2)-zinnbromid und Natrium, gelang nicht unter folgenden Versuchsbedingungen: a) durch Umsetzen in Toluol/Benzol unter Rückflußkochen — man erhielt fast 70% des Ausgangsproduktes zurück; b) durch Umsetzen in nicht besonders getrocknetem Xylol unter Rückflußkochen — neben metallischem Zinn und Biphenyl erhielt man wenig Tetrakis-biphenyl-(2)-zinn (identifiziert durch Misch-Schmp.); c) durch Umsetzen in trockenem Xylol/Toluol unter mäßigem Kochen — hierbei wurde ein Tris-biphenyl-(2)-aryl-zinn, den Analysen nach Tris-biphenyl-(2)-xylyl-zinn (Tris-biphenyl-(2)-benzyl-zinn?) erhalten:



Die weiß-kristalline Verbindung schmilzt bei 142–143° (korr.) und löst sich bereits in Äther, leicht in Benzol, heißem Ligroin und Pyridin. Permanganat in Aceton wirkt auch in der Hitze nicht merklich ein; d) durch Umsetzen mit Natrium in Benzol/absol. Äthanol — die Aufarbeitung ergab farblose, derbe Prismen (halogenfrei) vom Schmp. 145.5–146° (korr., aus n-Propanol oder n-Butanol) von der Zusammensetzung des *Tris-biphenyl-(2)-zinn-hydroxydes*; die Verbindung löste sich mäßig in Äther, leicht in heißem Benzol und ließ sich beim längeren Schütteln ihrer ätherisch-benzolischen Lösung mit 20-proz. Bromwasserstoffsäure in Tris-biphenyl-(2)-zinnbromid zurückverwandeln (Mischprobe). Bei den Versuchen a) bis c) war das Mol.-Verhältnis Natrium : Tris-biphenyl-(2)-zinnbromid kleiner gewählt worden als bei den zur Darstellung von II erfolgreichen Ansätzen.

Die Gewinnung von Hexakis-biphenyl-(2)-distannan in zwei, besonders bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften verschiedenen Formen erscheint bemerkenswert im Hinblick auf die trotz vieler Forschungsarbeit noch immer nicht befriedigend geklärte Frage nach der Existenz freier metallorganischer Radikale⁷⁾.

Die Vermutung, daß gerade Verbindungen der hier beschriebenen Art fähig sein könnten, als freie metallorganische Radikale aufzutreten, wurde bereits vor längerer Zeit von H. MORRIS und P. W. SELWOOD⁸⁾ geäußert: „The probabilities are that if organometallic radicals are to be found they will be compounds such as tri-*o*-tolyl-tin or better tri-*o*-xylyl-tin in which both steric and resonance effects are strong.“

4) G. BÄHR und R. GELIUS, Chem. Ber. 91, 812 [1958].

5) So lieferte von 6 Ansätzen nur einer das gewünschte Produkt in befriedigender Ausbeute.

6) Näheres s. Versuchsteil.

7) Eine kurze Zusammenstellung bisheriger Ergebnisse gibt R. GELIUS, Diplomarbeit Univ. Greifswald 1956.

8) J. Amer. chem. Soc. 63, 2509 [1941].

Bei kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen⁹⁾ an verd. benzolischen Lösungen der hierfür genügend löslichen Form I beobachteten wir indessen die gleiche noch ungeklärte Erscheinung der „Ultradissoziation“¹⁰⁾, die schon früher bei ähnlichen Messungen an Hexaphenyl-distannan¹¹⁾ festgestellt wurde. Wie die folgende Tabelle zeigt, liegen die gefundenen Werte noch weit unter dem für das freie Radikal Tris-biphenyl-(2)-zinn berechneten Wert 578.3:

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen an verd. benzolischen Lösungen von I

Einwaage an Substanz in mg	Lösungsmittel in mg	Molarität der Lösung	ΔT°	Mol.-Gew. gefunden
72.6	21.94	$2.88 \cdot 10^{-3}$	0.041	411
81.8	21.93	$3.25 \cdot 10^{-3}$	0.044	432
156.9	21.93	$6.20 \cdot 10^{-3}$	0.078	468
159.0	21.96	$6.25 \cdot 10^{-3}$	0.080	462

Legen diese Befunde auch die Ansicht nahe, daß Form I des Hexakis-biphenyl-(2) distannans zumindest in stark verdünnter Lösung weitgehend als freies Radikal Tris-biphenyl-(2)-zinn vorliege, so scheint es uns doch geboten, diese Aussage solange zurückzustellen, bis Ergebnisse der vorgesehenen magnetischen Messungen vorliegen, zumal im Hinblick auf die bei verwandten Fällen vielfach aufgetretenen Widersprüche zwischen den Resultaten von magnetischen Messungen und Molekulargewichtsbestimmungen¹²⁾. Die Farblosigkeit der Form I, auch in Lösung, paßt nicht zu der bei freien Radikalen fast stets festgestellten Lichtabsorption im Sichtbaren. Wir neigen besonders mit Rücksicht auf die so stark verschiedenen physikalischen Eigenschaften im festen Zustande eher zu der Auffassung, daß es sich bei den beiden Formen um einen Fall von Atropisomerie handelt¹³⁾, wie er bei der — allerdings erfolglosen — Synthese des Tetrakis-biphenyl-(2)-silans erwartet wurde¹⁴⁾.

Die Form II erlaubte wegen ihrer Schwerlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln keine Molekulargewichtsbestimmung.

⁹⁾ Auf die Fragwürdigkeit von Ergebnissen *ebullioskopischer* Molekulargewichtsbestimmungen an Verbindungen der betrachteten Art wiesen besonders H. MORRIS, W. BYERLY und P. W. SELWOOD, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1727 [1942], hin.

¹⁰⁾ P. WALDEN, Chemie der freien Radikale, Verlag Hirzel, Leipzig 1924, S. 299.

¹¹⁾ E. KRAUSE und A. v. GROSSE, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Verlag Bornträger, Berlin 1937, S. 362.

¹²⁾ Einen kurzen Überblick über die umfangreiche einschlägige Literatur gibt R. GELIUS, Diplomarbeit Univ. Greifswald 1956.

¹³⁾ Vgl. hierzu H. GILMAN und S. D. ROSENBERG, J. org. Chemistry **18**, 1554 [1953].

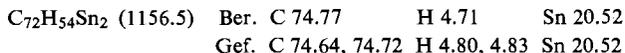
¹⁴⁾ H. GILMAN und K. OITA, J. org. Chemistry **20**, 862 [1955].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle metallorganischen Synthesen wurden unter sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt.

1. *Hexakis-biphenyl-(2)-distannan, tiefschmelzende Form (I)*

a) *Darstellung mittels Biphenyl-(2)-magnesiumbromids*: In einen 500-ccm-Dreihalskolben üblicher Ausrüstung brachte man 80 ccm in Tetrahydrofuran bereitete Biphenyl-(2)-magnesiumbromid-Lösung^{4,15}), enthaltend 12.2 g (47 mMol) $C_{12}H_9MgBr$, und ließ im Laufe von 45 Min. die Lösung von 7 g (37 mMol) wasserfreiem Zinn(II)-chlorid¹⁶) in 50 ccm trockenem Tetrahydrofuran zutropfen. Nach Zugabe von etwa $\frac{2}{3}$ der $SnCl_2$ -Menge war die Lösung tief blutrot (Bis-biphenyl-(2)-zinn), dann schlug die Farbe allmählich nach Braun um. Man rührte noch 2 Stdn. bei Raumtemp., hydrolysierte das klare Reaktionsgemisch mit kalter, luftfreier Ammoniumchloridlösung und fügte noch 100 ccm Benzol zu. Die jetzt blaßgelbe organische Schicht wurde abgetrennt, unter Stickstoff mit Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei die Kapillare mit Stickstoff gespeist war. Das zurückbleibende Öl erstarrte zu blaßgelber Kristallmasse mit starkem Geruch nach Biphenyl, zu dessen Entfernung man mit 200 ccm Äthanol auskochte. Beim Umfällen des geringen, gelblichen Auskochrückstandes aus Benzol mit absol. Äthanol kristallisierten 0.62 g farbl., glänzende Blättchen vom Schmp. $166-167^\circ$ (Zinnstest positiv, Halogenstest negativ). Aus der Mutterlauge erhielt man noch 0.2 g weniger reine Kristalle; Gesamtausb. 0.82 g (5.7 % d. Th., bez. auf $SnCl_2$). Zur Analyse wurde 2mal aus Essigester mit absol. Äthanol umgefällt und längere Zeit i. Vak. bei 75° über Phosphor(V)-oxyd getrocknet. Perlmutterartig glänzende sechseckige Blättchen, Schmp. 170° (korr.).



b) *Darstellung mittels Biphenyl-(2)-lithiums*: 100 ccm äther.-benzolisches Biphenyl-(2)-lithium-Lösung⁴) (mit 6.75 g = 42 mMol $C_{12}H_9Li$) ließ man innerhalb einer Stde. in die heftig turbinierte Suspension von 4 g (21 mMol) wasserfreiem Zinn(II)-chlorid in 30 ccm trockenem Äther eintropfen. Die Innentemp. hielt man durch Kühlung mit Eis/Kochsalz-Gemisch unter -10° . Der Kolbeninhalt färbte sich über eine zitronengelbe Zwischenfarbe langsam rotbraun. Man beließ unter Rühren 1 Stde. im Kühlbad und hydrolysierte dann vorsichtig mit eiskaltem, luftfreiem Wasser. Die hellrotbraune organische Schicht war nach zweitägig. Stehenlassen unter Stickstoff trübe-blaß-gelb; man trennte sie von der wäßr. Phase und dem von metallorganischer Substanz freien Bodenkörper, trocknete sie mit geglühtem Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab, zuletzt i. Vak. Das verbleibende Öl erstarrte beim Abkühlen zu einer gelben Kristallmasse. Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. $70-80^\circ$) ergab 0.6 g (4.9 % d. Th.) *Hexakis-biphenyl-(2)-distannan*; Schmp. der nach Umfällen aus Essigester mit absol. Äthanol völlig farbl. Blättchen 168 bis 169° .

¹⁵) Entgegen den Angaben von S. H. ZAHEER und S. A. FASEEH, J. Indian chem. Soc. **21**, 27 [1944], gelang die Darstellung von Biphenyl-(2)-magnesiumbromid auch mühelos und mit guter Ausbeute in äther.-benzol. Lösung. Je Ansatz wurden 3.5 g Magnesiumspäne, 23.3 g 2-Brom-biphenyl, 75 ccm Äther und 50 ccm Benzol verwendet; man erhielt dunkelgraubraune Lösungen mit einer Ausbeute an Grignard-Reagenz von 93–99% d. Th.

¹⁶) Wasserfreies Zinn(II)-chlorid erhielt man wie üblich durch Behandeln des kristallinen Dihydrates mit Acetanhydrid, Waschen mit Äther, dann trockenem Essigester und Trocknen i. Vak. bei erhöhter Temp. Wasserfreies Zinn(II)-chlorid ist in trockenem Tetrahydrofuran gut löslich; von einer leichten Trübung (basische Zinn(IV)-Salze) wurde abfiltriert.

Erhitzte man die Reaktionsmischung nach beendeter Umsetzung und Abdestillieren des Lösungsmittels auf dem Wasserbad, so resultierten untrennbare Gemische von Organozinnhalogeniden des vierbindigen Zinns.

2. *Hexakis-biphenyl-(2)-distannan, hochschmelzende Form (II)*: In 200 ccm über Natrium destilliertem Xylol wurden etwa 10 g (0.44 Grammatom, etwa 30facher Überschuß) Natrium eben zum Schmelzen gebracht und durch kräftiges Schütteln feinst zerstäubt; nach dem Abkühlen auf 50—80° fügte man 10 g (15.2 mMol) *Tris-biphenyl-(2)-zinnbromid*⁴⁾, gelöst in 50 ccm warmem, trockenem Xylol, in einem Guß zu. Das Gemisch trübte sich rasch und wurde $\frac{1}{2}$ Stde. *mäßig*, keinesfalls bis zum Sieden, erwärmt (Kochplatte mit Drahtnetz). Die graubraune Suspension wurde noch warm filtriert (der dunkelgraue Rückstand enthielt metallisches Zinn), das Lösungsmittel restlos aus dem braunen Filtrat i. Vak. abdestilliert und der gelbe, ölige Rückstand bis zur beginnenden Kristallisation mit Äthanol angerieben. Nach Waschen mit Äthanol, Absaugen und Umfällen aus Benzol mit Äthanol erhielt man 4 g (45.5 % d. Th.) an krist., aber noch uneinheitlich schmelzendem Distannan. Man fällte noch 3mal um: aus Benzol mit Äthanol, aus trockenem Essigester mit absol. Äthanol, zuletzt aus viel trockenem Essigester mit absol. Äthanol, und gewann ein schneeweißes, glänzendes Kristallpulver, das längere Zeit bei 75° i. Vak. über Phosphor(V)-oxyd getrocknet wurde. Schmp. 288—289° (korr.).

$C_{72}H_{54}Sn_2$ (1156.5)	Ber. C 74.77	H 4.71	Sn 20.52
	Gef. C 74.69, 74.62, 74.85	H 4.69, 4.74, 4.76	Sn 20.65

GERHARD BÄHR und ROLF GELIUS

Organozinnverbindungen mit raumfüllenden Arylgruppen, IV¹⁾

Di-phenanthryl-(9)-zinn

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Greifswald
(Eingegangen am 30. Januar 1958)

Unter den Arylverbindungen des zweibindigen Zinns ist das gelbe, kryptokristalline *Di-phenanthryl-(9)-zinn* thermisch wie chemisch bemerkenswert stabil. Wohl aus sterischen Gründen ist sein Polymerisationsgrad in Äthylenbromid niedriger als der von Zinndiarylen mit kleineren Arylgruppen.

Di-phenanthryl-(9)-zinn ist durch Umsetzung von wasserfreiem Zinn(II)-chlorid mit Phenanthryl-(9)-magnesiumbromid gewinnbar. Als Reaktionsmedium eignet sich Äther/Benzol-Mischung; auch Tetrahydrofuran, das wasserfreie Zinn(II)-chlorid gut löst, ist verwendbar, wenn es sorgfältig von Peroxyd befreit wird²⁾. Auch bei Gegenwart von überschüssigem Grignard-Reagenz braucht man nicht zu befürchten, daß Disproportionierung zu Zinn und Hexakis-phenanthryl-(9)-distannan eintritt

¹⁾ III. Mitteil.: G. BÄHR und R. GELIUS, Chem. Ber. **91**, 825 [1958], vorstehend.

²⁾ Vgl. hierzu H. REIN, Angew. Chem. **62**, 120 [1950].