

Hans-Jürgen Götze

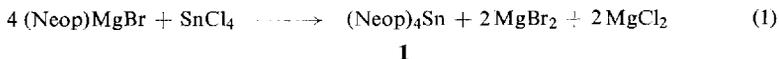
Notiz zur Darstellung von Tetraneopentylzinn und Trineopentylphenylzinn

Aus dem Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhruniversität Bochum

(Eingegangen am 12. Juli 1971)

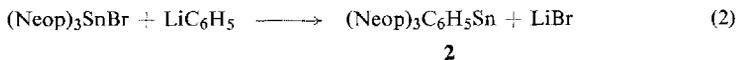
Bei der Reaktion von SnCl_4 mit Neopentylmagnesiumchlorid in Äther/Benzol wurde als Hauptreaktionsprodukt Trineopentylzinnchlorid (62%) neben Hexaneopentyl-distannan (32%) isoliert, während die Bildung von Tetraneopentylzinn nur in geringem Ausmaße erfolgte^{1, 2)}. Erst durch Umsetzung von Trineopentylzinnbromid mit überschüssigem Neopentylmagnesiumchlorid gelang es, Tetraneopentylzinn in guter Ausbeute zu erhalten.

Bei Arbeiten über langwellige IR-Spektren von Organometallverbindungen fanden wir nun, daß Tetraneopentylzinn (**1**) direkt aus SnCl_4 in guter Ausbeute erhältlich ist, wenn an Stelle des Neopentylmagnesiumchlorids das reaktivere Bromid mit SnCl_4 in Äther/Benzol zur Reaktion gebracht wird:



Eine reduktive Bildung von Hexaneopentyl-distannan erfolgte nur in geringem Umfang, wie durch Titration einer heißen benzolischen Lösung des Reaktionsproduktes mit $n/10$ Jodlösung (CCl_4) nachgewiesen werden konnte.

Trineopentylphenylzinn (**2**) konnte früher aus Trineopentylzinnbromid mit Phenylmagnesiumbromid nicht dargestellt werden. Mit Phenyllithium in Benzol bei 0° entstand **2** aber in 54proz. Ausbeute. Es schmilzt bemerkenswert tief bei $27-28^\circ$.



Das IR-Spektrum von **2** zeigt gegenüber **1** u. a. folgende charakteristische zusätzliche Banden: 3061, 1480, 1425 und $1069/\text{cm}^3$. Auf Grund von Literaturdaten⁴⁾ kann die Absorption bei $596/\text{cm}$ (für **1**: $591/\text{cm}$) der $\nu_{\text{as}} \text{Sn}-\text{C}$ (aliph.) zugeordnet werden.

Im UV-Spektrum von **1** beginnt eine breite Absorptionsbande bei etwa 230 nm, deren Maximum bei <200 nm liegt und im Vergleich zu anderen aliphatisch substituierten Organozinnverbindungen zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist^{5, 6)}.

1) H. Zimmer, I. Hechenbleikner, O. A. Homberg und M. Danzik, J. org. Chemistry **29**, 2632 (1964).

2) F. C. Whitmore und G. H. Fleming, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4161 (1933).

3) M. C. Henry und J. G. Noltes, J. Amer. chem. Soc. **82**, 555 (1960).

4) W. P. Neumann, Die organische Chemie des Zinns, S. 180, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1967.

5) W. P. Neumann und J. Pedain, Liebigs Ann. Chem. **672**, 34 (1964).

6) W. Drenth, M. J. Janssen, G. J. M. van der Kerk und J. A. Vliegthart, J. organomet. Chem. **2**, 265 (1964).

Das UV-Spektrum von **2** zeigt übereinstimmend mit den Ergebnissen anderer Autoren⁵⁻⁷⁾ neben den Phenylbanden bei 248–267 nm eine breite Absorptionsbande ($\lambda_{\max} < 200$ nm), an deren langwelliger Flanke eine Schulter bei etwa 215 nm auftritt.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **2** in CCl₄ (TMS-Standard) weist neben dem Phenylmultipllett bei 7.23 ppm (5H) zwei verbreiterte Singulets bei 1.02 ppm (27H) und 1.32 ppm (6H) auf, die den CH₃- bzw. CH₂-Protonen der Neopentylgruppen zugeordnet werden können.

Im Massenspektrum von **2** wurde der dem Molekül-Ion entsprechende Wert *m/e* 410 nicht gefunden. Dagegen treten u. a. mit hoher bzw. mittlerer Intensität die zu erwartenden Fragment-Ionen C₆H₅(C₅H₁₁)₂¹²⁰Sn]⁺ und C₆H₅¹²⁰Sn]⁺ (*m/e* 339 bzw. 197) auf. Das Fragment-Ion C₆H₅(C₅H₁₁)¹²⁰Sn]⁺ (*m/e* 268) ist dagegen nur mit sehr geringer Intensität vertreten. Die entsprechenden isotopen Fragment-Ionen treten in der erwarteten Intensitätsabstufung auf.

Herrn Dr. D. Müller und Herrn Dipl.-Chem. J. Dahm danken wir für die Aufnahme der Massenspektren bzw. ¹H-NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren von **1** und **2** wurden mit einem Gitterspektrometer Mod. 325 Bodenseewerk Perkin-Elmer aufgenommen (25 proz. Lösungen in CCl₄ und CsJ-Preßlinge). Die UV-Spektren wurden mit dem Registrierphotometer DMR 21-Zeiss (Lösungsmittel n-Hexan), die Massenspektren mit dem Varian-MAT-Gerät CH5 gemessen. Für die NMR-Spektren wurde das Gerät Varian A 60 D verwendet (Lösungsmittel CCl₄).

Tetraneopentylzinn (1): Aus 4.9 g Magnesium (0.2 g-Atom) und 37.8 g Neopentylbromid (0.25 Mol) wurde nach dem üblichen Verfahren in Äther eine Grignard-Lösung bereitet. Zu dieser Lösung wurden dann 7.8 g SnCl₄ (0.03 Mol), gelöst in 70 ccm Benzol, langsam zugegeben. Nach Beendigung der SnCl₄-Zugabe wurde 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, die überschüssige Grignard-Lösung mit wäbr. HCl zersetzt und die organische Phase abgetrennt. Nach Trocknen der Lösung und Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt [(Neop)₆Sn₂-Gehalt: 3.2 %, durch Jodtitration] in wenig n-Hexan aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel Merck 0.05–0.2 mm, Elutionsmittel Petroläther 60–80°). Farblose Kristalle, Ausb. 9.9 g (82 %), Schmp. 133–134° (unkorr.), DC: R_F 0.76 (Alufolie Kieselgel Merck, Schichtdicke 0.25 mm, Lösungsmittel n-Hexan, Laufmittel CHCl₃/Petroläther (60–80°) 1 : 9, Anfärbung durch J₂).

C₂₀H₄₄Sn (402.9) Ber. C 59.57 H 10.91 Gef. C 60.06 H 11.13

IR (CCl₄; CsJ für $\nu < 800/\text{cm}$): 2950–2860 sst–st; 1469 st; 1461 st; 1439 schw; 1381 m; 1361 st; 1233 st; 1135 m; 1109 schw; 1016 schw; 1005 schw; 747 schw; 729 m; 699 schw; 591 m; 460 schw; 381 schw; 263/cm schw.

UV (n-Hexan): $\lambda_{\max} < 200$ nm.

Trineopentylphenylzinn (2): 4.1 g (Neop)₃SnBr¹⁾ (0.01 Mol), in 50 ccm Benzol gelöst, wurden mit 1.3 g C₆H₅Li (0.015 Mol, 2 m Lösung in Benzol/Äther) in der von uns zur Solvolyse von Metallorganoverbindungen⁸⁾ verwendeten Zwischenkel-Glasapparatur bei 0° umgesetzt. Das überschüss. C₆H₅Li wurde mit feuchtem Äther zersetzt und das ausgefallene LiBr abfiltriert. Nach dem Trocknen der Lösung und dem Entfernen der Lösungsmittel verblieb ein gelblich gefärbtes Öl, das säulenchromatographisch (Kieselgel Merck 0.05 bis

⁷⁾ W. P. Neumann und K. König, Liebigs Ann. Chem. **677**, 1 (1964).

⁸⁾ O. Schmitz-DuMont und H.-J. Götze, Z. anorg. allg. Chem. **371**, 38 (1969).

0.2 mm, Lösungsmittel n-Hexan, Elutionsmittel Petroläther (60–80°) gereinigt wurde. Farblose Kristalle, Ausb. 2.2 g (54%), Schmp. 27–28° (unkorr.), DC: R_F 0.63 (Versuchsbedingungen wie unter Tetraneopentylzinn).

$C_{21}H_{38}Sn$ (408.9) Ber. C 61.64 H 9.30 Gef. C 62.00 H 9.39

IR (CCl_4 ; CsJ für $\nu < 800/cm$): 3061 m; 2950–2860 sst–st; 1480 m; 1469 st; 1461 st; 1439 schw; 1425 st; 1381 m; 1361 st; 1233 st; 1135 m; 1109 schw; 1069 m; 1016 schw; 1005 schw; 998 schw; 746 schw; 727 st; 699 st; 653 schw; 596 m; 457 m; 380 schw; 255 m; 231/cm schw.

UV (n-Hexan): 248–267 (ϵ etwa 500), 215 (ϵ etwa 12000) und $\lambda_{max} < 200$ nm.

[269/71]