

den Neopentylprodukt trotz etwa gleicher sterischer Hinderung der Neophyl- und Neopentylgruppe eindeutig bevorzugt erscheint. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in der elektronenziehenden Wirkung des 2-Phenylsubstituenten des Neophylrestes zu sehen, die die Sn—C-Bindung polarisiert und damit eine Phenylsubstitution durch C_6H_5Li am Zinn erleichtert.

Die spektroskopischen Daten (IR, UV, 1H -NMR und MS) für 3–5 sind am Schluß des Versuchsteils zusammengefaßt.

Herrn Dr. D. Müller und Herrn Dr. W. Dietrich sei für die Aufnahme der Massenspektren bzw. NMR-Spektren, Fräulein G. Nemitz für die sorgfältige Ausführung der experimentellen Arbeiten gedankt.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren der Substanzen 3–5 wurden mit einem Gitterspektrometer Mod. 325, Bodenseewerk Perkin-Elmer, aufgenommen, die UV-Spektren mit dem Registrierphotometer DMR 21-Zeiss, die Massenspektren mit dem Varian-MAT-Gerät CH 5. Für die NMR-Spektren wurden die Geräte Bruker HFX-90 (für 3 und 4) und Varian A 60 D (für 5) verwendet.

Die nachfolgend beschriebenen Reaktionen wurden in ausgeheizten Glasapparaturen unter N_2 -Atmosphäre ausgeführt, wobei der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt und alle Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte dünn-schichtchromatographisch auf ihre Reinheit geprüft und, falls erforderlich, säulenchromatographisch gereinigt wurden. Zur DC-Trennung der Alkylzinnhalogenide (Kieselgel G oder Aluminiumoxid auf Glasplatten) wurde als Laufmittel Isopropylalkohol/Acetatpuffer (1 n Essigsäure + 1 n CH_3CO_2Na) 3 : 1⁸⁾ oder Isopropyläther/Eisessig 1.5 %⁹⁾ verwendet (Anfärbung mit Dithizon/ CCl_4). Für die DC-Trennung der Trialkylphenylzinnverbindungen wurde als Laufmittel n-Hexan (R = iBu, tBu) bzw. Hexan/ $CHCl_3$ 7 : 3 (R = Neophyl) benutzt (Anfärbung mit Jod)¹⁰⁾.

Die R_B - (Vergleichssubstanz Azulen) und R_F -Werte in der Tab. sind auf Alufolie Kieselgel Merck, Schichtdicke 0.25 mm (1 Stde. bei 130° aktiviert), Lösungsmittel CCl_4 (0.5proz. Lsgn.), Laufmittel n-Pentan, erhalten worden.

Tri-tert.-butylphenylzinn (3): Zu einer benzolischen Lösung (50 ccm, Al_2O_3 -getrocknet) von 3.3 g (tBu)₃SnCl⁵⁾ (0.01 Mol) wurden 1.3 g C_6H_5Li (0.015 Mol, 2 m Lösung in Benzol/Äther) bei Raumtemperatur zugetropft und danach 4 Stdn. auf 40° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das überschüss. C_6H_5Li zunächst mit feuchtem Äther zersetzt und die Reaktionsmischung mit verd. Salzsäure angesäuert. Aus der getrockneten organischen Phase verblieb nach dem Entfernen der Lösungsmittel ein gelbes Öl, das säulenchromatographisch gereinigt wurde (125 g Kieselgel Merck 0.05–0.2 mm, Säule \varnothing 25 mm, 1750 mm, Lösungsmittel n-Hexan, Elutionsmittel Petroläther 60–80°). 3 wurde nach dem Entfernen des Elutionsmittels als farblose Flüssigkeit (2 g) isoliert.

Triisobutylphenylzinn (4) und Trineophylphenylzinn (5) wurden wie bei 3 beschrieben, aus 3.3 g (iBu)₃SnCl¹¹⁾ (0.01 Mol) bzw. 5.5 g Trineophylzinnchlorid⁶⁾ (0.01 Mol) bei Reaktionstemperaturen von 0 bzw. 60° dargestellt. Die Rohprodukte (gelbes Öl bzw. gelbe Kristallmasse) wurden säulenchromatographisch gereinigt (wie bei 3, für 5 Elutionsmittel: a) Petroläther 60–80°, nach 300 ccm Eluat b) Petroläther 60–80°/Benzol = 9 : 1). 4 und 5 wurden als farblose Flüssigkeit (3.1 g) bzw. farblose Kristalle (3.8 g) isoliert.

Eigenschaften, Analysendaten und Ausbeuten der Verbindungen 3–5 sind in der Tab. zusammengefaßt.

⁸⁾ K. Bürger, Z. analyt. Chem. **192**, 280 (1963).

⁹⁾ G. Neubert, Z. analyt. Chem. **203**, 265 (1964).

¹⁰⁾ O. Schmitz-Du Mont, H.-J. Götze und H. Götze, Z. anorg. allg. Chem. **366**, 180 (1969).

¹¹⁾ W. P. Neumann und G. Burkhardt, Liebigs Ann. Chem. **663**, 11 (1963).

Tab. Trialkylphenylstannane 3–5

Verbindung	% Ausb.	Sdp./Torr Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C	H	DC (R_B/R_F)	n_D^{25}
3 (tBu) ₃ C ₆ H ₅ Sn	54	80°/0.3	C ₁₈ H ₃₂ Sn (367.1)	Ber. 58.89 Gef. 58.55	8.79 8.73	2.44/0.37	1.5462
4 (iBu) ₃ C ₆ H ₅ Sn	85	84°/0.1	C ₁₈ H ₃₂ Sn (367.1)	Ber. 58.89 Gef. 59.45	8.79 8.81	2.48/0.38	1.5150
5 (Neoph) ₃ C ₆ H ₅ Sn	67	96–98°	C ₃₆ H ₄₄ Sn (595.6)	Ber. 72.62 Gef. 72.70	7.45 7.48	0.33/0.05	—

Spektroskopische Daten

3: IR (KBr-Küvette 0.026 mm, CsJ für $\nu < 400/\text{cm}$): 3065 m; 3050 m; 3025 m; 3013 schw; 2965–2845 sst; 2774 m; 2765 m; 2738 schw; 2708 m; 1577 schw; 1481 st; 1467 st; 1424 st; 1391 schw; 1384 m; 1364 st; 1293 schw; 1250 schw; 1189 st; 1160 st; 1065 st; 1017 schw; 1010 st, 996 m, 934 m; 805 st; 785 schw; 723 st; 699 schw; 648 schw; 511 schw; 447 st, 395 m; 274 st, 211/cm schw.

UV (n-Hexan): 266 ($\epsilon \approx 400$); 259 ($\epsilon \approx 600$); 253 ($\epsilon \approx 1000$); 220 ($\epsilon = 13000$) und $\lambda_{\text{max}} < 200$ nm.

¹H-NMR (CCl₄, TMS): C₆H₅ (2,6-H) 7.53 (m); C₆H₅ (3,4,5-H) 7.18 (m); CH₃ 1.35 ppm (s) ($J^{119}\text{SnH} = 58.0$, $J^{117}\text{SnH} = 55.7$ Hz).

MS (für ¹²⁰Sn): *m/e* 311 (Bu)₂C₆H₅Sn (26.5%); 255 (Bu)(C₆H₅)HSn (16.6%); 197 C₆H₅Sn (44.3%); 120 Sn (9.1%); 78 C₆H₆ (71.8%); 57 C₄H₉ (80.5%); 56 C₄H₈ (53.8); 41 C₃H₅ (100%); 39 C₃H₃ (43.5%).

4: IR (CsJ-Küvette 0.025 mm): 3068 m; 3062 m; 3045 m; 3008 m; 2965–2865 sst; 2800 schw; 1578 schw; 1526 schw; 1479 m; 1463 st; 1450 m; 1426 st; 1379 m; 1362 st; 1325 m; 1311 m; 1293 schw; 1254 schw; 1202 schw; 1185 schw; 1156 m; 1076 m; 1069 st; 1058 schw; 1018 m; 993 m; 941 schw; 811 schw; 783 st; 760 m; 724 sst; 698 sst; 652 schw; 596 m; 558 schw; 443 m; 430 schw; 415 schw; 392 schw; 289 schw; 240/cm schw.

UV (n-Hexan): 266 ($\epsilon \approx 240$); 259 ($\epsilon \approx 300$); 253 ($\epsilon \approx 260$); 247 ($\epsilon \approx 200$); 220 ($\epsilon \approx 11000$) und $\lambda_{\text{max}} < 200$ nm.

¹H-NMR (CCl₄, TMS): C₆H₅ (2,6-H) 7.32 (m); C₆H₅ (3,4,5-H) 7.06 (m); CH 1.99 (m); CH₂ 1.13 (d); CH₃ 0.96 ppm (d).

MS (für ¹²⁰Sn): *m/e* 311 (Bu)₂C₆H₅Sn (49.2%); 255 (Bu)(C₆H₅)HSn (75.4%); 199 (C₆H₅)H₂Sn (100%); 121 HSn (17.0%); 120 Sn (13.3%); 92 C₇H₈ (12.0%); 91 C₇H₇ (18.3%); 78 C₆H₆ (18.9%); 57 C₄H₉ (16.3%); 56 C₄H₈ (10.1%); 41 C₃H₅ (35.3%); 39 C₃H₃ (14.4%); 29 C₂H₅ (13.8%); 28 C₂H₄ (61.8%).

5: IR (CCl₄; CsJ für $\nu < 900/\text{cm}$): 3086 m; 3063 m; 3034 m; 3021 m; 2963 sst; 2924 st; 2904 m; 2861 m; 1600 m; 1579 schw; 1495 st; 1481 m; 1470 m; 1461 m; 1442 m; 1427 st; 1381 m; 1361 m; 1279 m; 1183 m; 1140 schw; 1100 schw; 1098 schw; 1069 m; 1029 m; 1020 schw; 998 schw; 926 schw; 904 schw; 767 m; 739 m; 731 schw; 719 m; 703 m; 696 st; 653 schw; 620 schw; 611 m; 590 schw; 556 m; 505 schw; 447 schw; 395 schw; 263 schw; 244 schw; 206/cm schw.

UV (n-Hexan): 268 ($\epsilon \approx 700$); 265 ($\epsilon \approx 800$); 259 ($\epsilon \approx 1150$); 253 ($\epsilon \approx 1050$); 247 ($\epsilon \approx 965$); 210 ($\epsilon \approx 41500$) und $\lambda_{\text{max}} < 200$ nm.

¹H-NMR (CCl₄, TMS): C₆H₅ 7.11 (m); CH₃ 1.15 (s); CH₂ 1.07 ppm (s) ($J^{117,119}\text{SnH} = 49.8$ Hz, nicht aufgelöst).

MS (für ¹²⁰Sn): *m/e* 519 (Neoph)₃Sn (1.1%); 463 (Neoph)₂C₆H₅Sn (100%); 407 (Neoph)(C₆H₅)₂Sn (5.8%); 351 (C₆H₅)₃Sn (10.8%); 330 (Neoph)(C₆H₅)Sn (1.3%); 289 CH₃(C₆H₅)₂Sn (4.5%); 275 (C₆H₅)₂HSn (4.6%); 253 (Neoph)Sn (1.9%); 197 C₆H₅Sn (31.1%); 133 C₁₀H₁₃ (9.9%); 120 Sn (6.0%); 105 C₈H₉ (9.1%); 92 C₇H₈ (8.2%); 91 C₇H₇ (97.8%); 55 C₄H₇ (23.0%).