

Zinnorganische Verbindungen des 1,2-Diethinylbenzols

Reinhard Nast* und Hossein Grouhi

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 2. Februar 1979

Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SnR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$), $[(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{SnR}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, 1\text{-Naphthyl}$; $\text{R}_2 = \text{Pentamethylen}$), $[(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2)_3\text{-}(\text{SnC}_6\text{H}_5)_2]_n$ ($n = 2, 8, > 8$) und $[(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2)_2\text{Sn}]_n$ ($n = 12-15, > 15$) werden beschrieben. Die Konstitutionen der Verbindungen werden spektroskopisch gestützt.

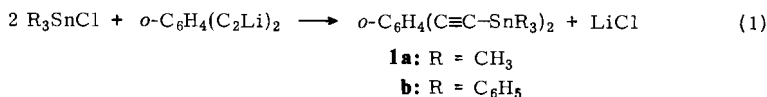
Organo Tin Compounds of 1,2-Diethinylbenzene

The preparation and the properties of the compounds $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SnR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$), $[(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{SnR}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, 1\text{-Naphthyl}$; $\text{R}_2 = \text{Pentamethylene}$), $[(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2)_3\text{-}(\text{SnC}_6\text{H}_5)_2]_n$ ($n = 2, 8, > 8$) and $[(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2)_2\text{Sn}]_n$ ($n = 12-15, > 15$) are described. The structures of these compounds are supported by their spectra.

Die in den Dialkalisalzen des *o*-Diethinylbenzols auftretenden Anionen $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}(\text{C}\equiv\text{C}^\ominus)_2$ ¹⁾ bilden mit wäßrigen ammoniakalischen $\text{Cu}^1\text{-}$ und $\text{Ag}^1\text{-}$ Salzlösungen praktisch unlösliche Fällungen, denen die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{M})_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) zugeschrieben wurde²⁾. In diesen Verbindungen, sowie im kürzlich isolierten *cis*- $[\text{Pt}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}(\text{C}_2)_2)(\text{dpe})]_n$ ³⁾ ($\text{dpe} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), scheinen koordinationspolymere, acetylid-verbrückte Strukturen vorzuliegen. – Im folgenden werden niedermolekulare zinnorganische Derivate des *o*-Diethinylbenzols beschrieben, die $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{-C}\equiv\text{C}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C}\text{-Sn}^{\text{IV}}$ -Brücken enthalten.

1. Verbindungen des Typs $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SnR}_3)_2$

Diese Verbindungen werden durch Umsetzung einer benzolischen Lösung von Trimethyl- bzw. Triphenylzinnchlorid mit festem $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{Li})_2$ gemäß (1) als farblose, luftbeständige Kristalle in guten Ausbeuten erhalten.



1a ist merklich flüchtig und besitzt einen widerlichen, Übelkeit verursachenden Geruch. Beide Verbindungen sind in den meisten polaren und unpolaren organischen Solventien löslich und liegen in Benzol monomer vor.

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979

Das Gleiche gilt auch für *kristallines 1a*. Seine röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur⁴⁾ zeigt eine annähernd tetraedrische Umgebung beider Sn-Atome, fast lineare Anordnungen Sn-C≡C-C und Atomabstände Sn-C≡ bzw. C≡C, die recht gut mit den für eine SnC-Einfachbindung bzw. CC-Dreifachbindung berechneten übereinstimmen.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen $\delta(^1\text{H})$ von **1a** und *o*-C₆H₄(C≡CH)₂ in CCl₄

	H _{ar}	CH ₃	≡CH
1a ^{a)}	7.53 m	0.63 s	—
<i>o</i> -C ₆ H ₄ (C ₂ H) ₂ ^{b)}	7.33 m	—	3.21 s

^{a)} Externer Standard CF₃CO₂H, $\delta(^1\text{H})$ umgerechnet auf TMS = 0. — ^{b)} Interner Standard TMS.

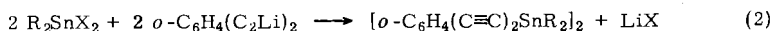
Die gleiche Molekülstruktur von **1a** auch im *gelösten* Zustand kann aus dessen ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 1) gefolgert werden. Die Lage der den Ringprotonen zuzuordnenden Signale von **1a** und *o*-Diethinylbenzol stimmt nahezu überein, in **1a** erscheint statt des HC≡-Signals (3.21 ppm) das der Methylprotonen (0.63 ppm) im erwarteten Intensitätsverhältnis H_{CH₃}:H_{ar} = 18:4.

Schließlich konnte die gleiche Konstitution auch für *gasförmiges 1a* durch dessen massenspektrometrische Fragmentierung nachgewiesen werden. Das Massenspektrum zeigt als Basispeak (100%) die Ionen Sn(CH₃)₃[⊕] und enthält neben den Fragmenten (CH₃)₃SnC₂C₆H₄C₂Sn(CH₃)₂[⊕] (48%), (CH₃)₃SnC₂C₆H₄C₂Sn[⊕] (25%) und Sn[⊕] (18%) auch das Molekül-Ion (CH₃)₃SnC₂C₆H₄C₂Sn(CH₃)₃[⊕] (5%).

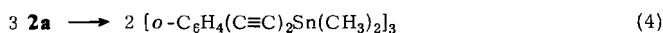
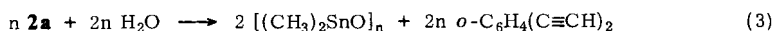
2. Verbindungen des Typs [o-C₆H₄(C≡C)₂SnR₂]₂

Durch Umsetzung benzolischer Lösungen von Dimethyl-, Diphenyl- und Di-1-naphthylzinnchlorid bzw. 1-Stannacyclohexan-1,1-dibromid mit *o*-C₆H₄(C₂Li)₂ gemäß (2) werden **2a–d** als farblose Kristallschuppen oder Pulver erhalten. Die hydrophoben Verbindungen sind luftbeständig, **2a** wird an feuchter Luft oder durch Wasser gemäß (3) hydrolysiert.

Alle Verbindungen des Typs **2** sind in den meisten organischen Solventien löslich und liegen in Benzol dimer vor. In benzolischen Lösungen von **2a** scheint jedoch im Laufe mehrerer Stunden eine Trimerisierung gemäß (4) zu erfolgen.



	R	R
2a	CH ₃	CH ₃
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
c	1-Naphthyl	1-Naphthyl
d	-[CH ₂] ₅ -	



Bei der Darstellung der dimeren Verbindungen **2a–c** gemäß (2) entstehen auch weiße, benzolunlösliche Niederschläge, die vom mitgefällten LiCl durch Waschen mit Wasser befreit werden können. Ihre analytische Zusammensetzung entspricht dann ebenfalls der Formel $C_6H_4(C_2)_2SnR_2$ ($R = C_6H_5, 1\text{-Naphthyl}$), so daß offensichtlich Polymere von **2b** und **c** vorliegen. Das hydrolysenempfindliche Polymere von **2a** ließ sich jedoch nicht unzersetzt vom beigemengten LiCl befreien.

Für **2a–d** werden ringförmige Molekülstrukturen vorgeschlagen (Abb. 1), die bei linearen Anordnungen $Sn-C\equiv C-C$ annähernd tetraedrisch umgebene Sn-Atome enthalten und nicht im Widerspruch zu ihren Schwingungsspektren stehen.

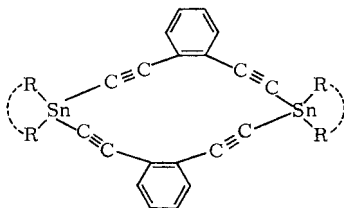
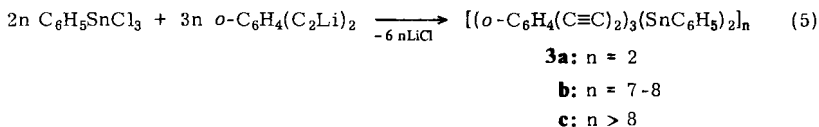


Abb. 1. Strukturvorschlag für Verbindungen des Typs **2**

3. Verbindungen des Typs $[(o-C_6H_4(C\equiv C)_2)_3(SnC_6H_5)_2]_n$

In benzolischer Lösung reagiert Phenylzintrichlorid mit $o-C_6H_4(C_2Li)_2$ gemäß (5) zu den Verbindungen **3a–c**.



Zunächst war die Bildung eines monomeren $[(o-C_6H_4(C_2)_2)_3(SnC_6H_5)_2]$ erwartet worden, das eine triptycenartige, nicht ganz spannungsfreie Ringstruktur besitzen sollte. Für das stattdessen – neben den höhermolekularen Verbindungen **3b** und **c** – entstandene, in Lösung dimere **3a** wird die in Abb. 2 skizzierte Molekülstruktur vorgeschlagen.

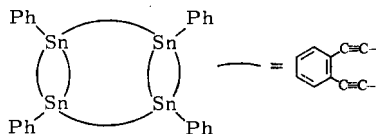
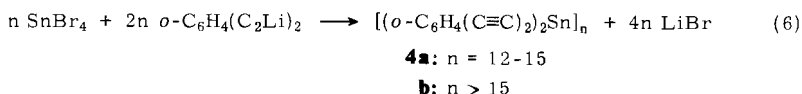


Abb. 2. Wahrscheinliche Verknüpfung der Sn-Atome in **3a**

Aus den nach (5) erhaltenen Reaktionsprodukten wurde das weiße, benzolunlösliche polymere **3c** und die beiden löslichen, säulenchromatographisch trennbaren Verbindungen **3a** und **b** isoliert. Alle besitzen die gleiche Bruttoformel und übereinstimmende IR-Spektren. **3b** und **c** sind luft- und hydrolysebeständig, während das weiße dimere **3a** allmählich in das hellgelbe **3b** übergeht. Dessen Molmassenwerte in Benzol sprechen für einen Polymerisationsgrad $n = 7-8$.

4. Verbindungen des Typs $[(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2)_2\text{Sn}]_n$

Bei der Reaktion von SnBr_4 mit $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{Li})_2$ in Benzol gemäß (6) konnten zwei Verbindungen gleicher Zusammensetzung und übereinstimmender IR-Spektren, aber unterschiedlichen Polymerisationsgrades erhalten werden.



Das luft- und hydrolysenbeständige, aber lichtempfindliche, schwach rosafarbene **4a** zeigt in benzolischen Lösungen Molmassenwerte entsprechend $n = 12\text{-}15$. Das gleichfalls schwach rosafarbene, völlig stabile **4b** ist in Benzol unlöslich und zweifellos höhermolekular als **4a**. Die übereinstimmenden IR-Spektren beider Verbindungen sprechen wiederum für die Existenz acetylidverbrückter Strukturen.

5. Schwingungsspektren

Die IR-Spektren aller Verbindungen zeigen oberhalb 300 cm^{-1} zahlreiche Banden des freien *o*-Diethinylbenzols¹⁾, ausgenommen dessen $\nu\equiv\text{CH}$ -Frequenz bei 3290 cm^{-1} . Gleiches gilt auch für deren Ramanspektren, soweit die festen Verbindungen im Laserlicht unzersetzt blieben. Auch die IR- und ramanaktiven $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenzen (Tab. 2) sind nahezu unabhängig vom Formeltyp der Verbindungen, liegen jedoch um $30\text{-}55 \text{ cm}^{-1}$ über denen des Dialkyls.

Tab. 2. $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen (cm^{-1}) der festen Verbindungen **1-4** und des flüssigen *o*-Diethinylbenzols

	1		2			
	a	b	a	b	c	d
IR	2135 sst	2135 m	2140 st	2145 sst	2145 sst	2145 m
	2110 sch	2115 sch	2110 sch	2110 sch	2100 sch	2115 sch
Ra	2136 sst	2135 m		2140 st		
	2122 sch	2125 sch		2115 s		
		3a, b, c	4a, b	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (C≡CH) ₂		
IR		2145 sst	2160 st	2105 st		
		2115 sch	2120 sch	2080 sch		
Ra				2105 st		

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, sch = Schulter, Ra = ramanaktiv.

Dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemischen Industrie) danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N₂-Atmosphäre, sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Zur Herstellung des als Ausgangsmaterial verwendeten *o*-C₆H₄(C≡CLi)₂ wurde eine gemessene Menge 20proz. Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan bei Raumtemp. mit der äquivalenten Menge einer benzolischen Lösung von *o*-Diethinylbenzol umgesetzt. Die unter Butan-Entwicklung gebildete Suspension des Lithiumsalzes wurde unmittelbar mit benzolischen Lösungen der Zinnverbindungen umgesetzt.

Molmassen: Dampfdruckosmometrisch in Benzol (37°C). Schmelzpunkte: Unkorrigiert. – Massenspektren: Massenspektrometer CH 7 (70 eV) der Fa. Varian MAT-Bremen. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 225, KBr- bzw. CsI-Preßlinge. – Raman-Spektren: Cary 82 (Varian), Argon- bzw. Krypton-Laser-Anregung (488 bzw. 641.7 nm), kapillar in fester Form. – ¹H-NMR-Spektren: Gerät Varian HA 60 JL bei 60 MHz.

1,2-Phenylendiethinylbis(trimethylzinn) (1a): 16 ml der oben genannten Lösung von *n*-LiC₄H₉ (50 mmol) werden mit 50 ml Benzol verdünnt und unter Rühren tropfenweise mit 2.0 g (15.8 mmol) *o*-Diethinylbenzol versetzt. Die entstandene Suspension von *o*-C₆H₄(C₂Li)₂ wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann tropfenweise mit einer Lösung von 7.7 g (38.6 mmol) (CH₃)₃SnCl in 50 ml Benzol versetzt. Nach 3stdg. Erwärmen auf 60–70°C wird das gebildete LiCl abfiltriert und das Filtrat i. Vak. bei Raumtemp. auf 20 ml eingengt. Nach Zugabe von ca. 50 ml *n*-Hexan fällt über Nacht im Kühlschrank **1a** aus, das abfiltriert, mit 5–10 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet wird. Farblose, durchsichtige Kristalle, Schmp. 95–96°C, Ausb. ca. 90%.

C₁₆H₂₂Sn₂ (451.7) Ber. C 42.54 H 4.90
Gef. C 42.20 H 4.83 Molmasse 451

1,2-Phenylendiethinylbis(triphenylzinn) (1b): Wie vorstehend mit 8 ml *n*-LiC₄H₉-Lösung (25 mmol), 1.0 g *o*-Diethinylbenzol (7.9 mmol) und 7.71 g (20 mmol) (C₆H₅)₃SnCl, gelöst in 100 ml Benzol. Schmp. 120–122°C, farbloses kristallines Pulver, Ausb. ca. 90%.

C₄₆H₃₄Sn₂ (824.1) Ber. C 67.04 H 4.15
Gef. C 67.95 H 4.46 Molmasse 827

Bis-μ-(1,2-phenylendiethinyl)-bis(dimethylzinn) (2a): Die wie bei **1a** dargestellte Suspension von *o*-C₆H₄(C₂Li)₂ wird 30 min bei Raumtemp. gerührt und dann eine Lösung von 3.2 g (14 mmol) (CH₃)₂SnCl₂ in 50 ml Benzol zugetropft. Nach 5stdg. Rühren bei 60–70°C wird filtriert und das Filtrat bei Raumtemp. i. Vak. auf 30 ml eingengt. Das ausfallende **2a** wird nach Filtrieren 3mal mit je 5 ml kaltem Benzol gewaschen und i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet. Farblose Kristallschuppen, Zers.-P. 150–160°C, Ausb. ca. 70%.

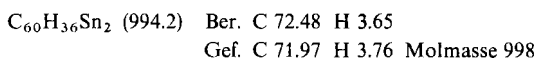
C₂₄H₂₀Sn₂ (545.8) Ber. C 52.82 H 3.69
Gef. C 52.69 H 3.31 Molmasse nach 1 h 599, nach 5 h 829

Bis-μ-(1,2-phenylendiethinyl)-bis(diphenylzinn) (2b): Wie vorstehend ohne Verdünnen mit Benzol mit 5.3 g (15.4 mmol) (C₆H₅)₂SnCl₂. Der gebildete Niederschlag N wird abfiltriert und das Filtrat wie bei **2a** aufgearbeitet. Farblose Kristallschuppen, Schmp. 240–242°C (Zers.), Ausb. ca. 40%.

C₄₄H₂₈Sn₂ (794.0) Ber. C 66.55 H 3.55
Gef. C 66.77 H 3.44 Molmasse 799

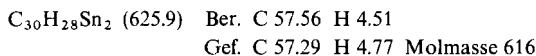
Der Niederschlag N wird in einem Gemisch von 30 ml Aceton und 50 ml Wasser suspendiert, nach Filtrieren wird 3mal mit je 10 ml Wasser, dann mit 10 ml Ethanol gewaschen und i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet. Das so erhaltene, in Wasser und allen üblichen organischen Solventien unlösliche farblose Pulver ist analytisch mit **2b** identisch.

Bis-μ-(1,2-phenylendiethinyl)-bis(di-1-naphthylzinn) (2c): Analog **2b** mit 7.10 g (16 mmol) Di-1-naphthylzinnchlorid⁵⁾. Nach Abfiltrieren der Fällung N wird wie dort weiter verfahren. Farbloses kristallines Pulver, Schmp. 215–220°C (Zers.), Ausb. ca. 80%.

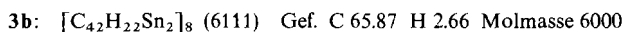
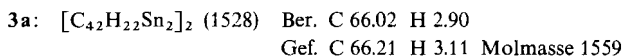


Der Niederschlag N wird durch Waschen mit Wasser von LiCl befreit, wie bei **2b** beschrieben, und ist analytisch mit **2c** identisch.

1,1-Bis-μ-(1,2-phenylendiethinyl)-bis(1-stannacyclohexan) (2d): 16 ml der 20proz. n-LiC₄H₉-Lösung (50 mmol) werden tropfenweise mit einer Lösung von 2.0 g (15.8 mmol) *o*-Diethinylbenzol in 50 ml Benzol versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird eine Lösung von 5.5 g (16 mmol) 1-Stannacyclohexan-1,1-dibromid⁶⁾ in 50 ml Benzol zugetropft und unter Rühren 5 h auf 60–70°C gehalten. Nach Abfiltrieren des LiBr wird das Filtrat zur Hälfte eingengt und dann mit dem gleichen Volumen n-Pentan versetzt. Die über Nacht gebildete Fällung wird abfiltriert, mit 5 ml n-Pentan gewaschen und i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet. Farbloses kristallines Pulver, Schmp. 172–174°C (Zers.), Ausb. ca. 88%.

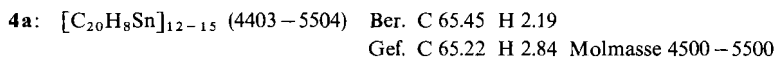


Tris-μ-(1,2-phenylendiethinyl)-bis(phenylzinn) (3a–c): 24 ml der 20proz. n-LiC₄H₉-Lösung (7.5 mmol) werden tropfenweise mit einer Lösung von 3.0 g (24 mmol) *o*-Diethinylbenzol in 50 ml Benzol versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird eine Lösung von 4.5 g (15 mmol) C₆H₅SnCl₃ in 50 ml Benzol zugetropft und die entstandene Suspension unter Rühren 3 h auf 30–40°C gehalten. Nach Abfiltrieren des ausgefällten **3c** wird das Filtrat i. Vak. auf 30 ml eingengt. Nach Zugabe von 50 ml n-Pentan fällt ein gelbliches Produkt aus, das nach Abfiltrieren und Trocknen in möglichst wenig Benzol gelöst wird. Diese Lösung wird auf eine Säule mit „Sephadex LH 20“ aufgetragen und dann mit Benzol zuerst eine hellgelbe, dann eine weiße Fraktion eluiert. Aus diesen wird durch Verdampfen des Lösungsmittels pulvriges weißes **3a** und hellgelbes **3b** in Ausbeuten von ca. 32 bzw. 37% erhalten. Beide Verbindungen schmelzen bei 152°C (Zers.).



Das weiße, benzolunlösliche **3c** wird wie das Polymere von **2b** gereinigt und ist dann analytisch und IR-spektroskopisch mit **3a** und **3b** praktisch identisch.

Bis(1,2-phenylendiethinyl)zinn (4a, b): 16 ml der 20proz. Lösung von n-LiC₄H₉ (50 mmol) werden mit 50 ml Benzol verdünnt und tropfenweise mit 2.0 g (15.8 mmol) *o*-Diethinylbenzol versetzt. Nach Zugabe einer Lösung von 3.47 g (8 mmol) SnBr₄ in 50 ml Benzol wird die Suspension 4 h unter Rühren auf 60–70°C gehalten. Danach wird das mit LiBr verunreinigte **4b** abfiltriert und das Filtrat i. Vak. auf 30 ml eingengt. Nach Zugabe von 30 ml Petrolether fällt **4a** aus, das nach Abfiltrieren i. Vak. getrocknet wird. Schwach rosafarbene Substanz, Schmp. 172–174°C (Zers.), Ausb. ca. 32%.



Das schwach rosafarbene, benzolunlösliche **4b** wird wie das Polymere von **2b** gereinigt und stimmt dann analytisch und IR-spektroskopisch mit **4a** praktisch überein.

Literatur

- ¹⁾ R. Nast, G. Wallenwein und M. Ohlinger, Chem. Ber. **102**, 435 (1969).
- ²⁾ M. Deluchat, C. R. **192**, 1387 (1931).
- ³⁾ R. Nast, J. Voss und R. Kramolowsky, Chem. Ber. **108**, 1511 (1975).
- ⁴⁾ G. Adiwidjaja und G. Grouhi-Witte, noch unveröffentlicht.
- ⁵⁾ A. N. Nesmejanow und K. A. Kozeschkow, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 2496 (1930).
- ⁶⁾ F. J. Bajer und H. W. Post, J. Org. Chem. **27**, 1422 (1962).

[35/79]