

Über sterisch gehinderte freie Radikale, IX¹⁾

Zur Gewinnung und Struktur von Stannylradikalen R_3Sn^\bullet mit raumfüllenden Gruppen²⁾

Ahmed F. El-Faragy³⁾, Manfred Lehnig und Wilhelm P. Neumann *

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund,
Otto-Hahn-Str., D-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 19. November 1981

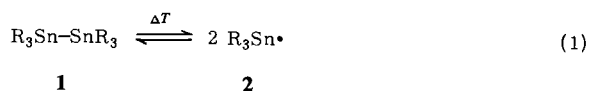
Methylierte Phenylreste in Hexaaryldistannanen führen dann zur reversiblen thermischen Dissoziation $R_3Sn-SnR_3$ (**1**) \rightleftharpoons $2 R_3Sn^\bullet$ (**2**), wenn mindestens die 2,6-Positionen methyliert sind. Weitere Methylgruppen erleichtern dies nur, wenn sie benachbart dazu und untereinander stehen, also einen „Stütz-Effekt“ ausüben. In Abhängigkeit dazu sinkt D_{Sn-Sn} (51.5 \rightarrow 38.5 kcal/mol). ESR-Daten und Geometrie von **2** werden angegeben, ebenso der aus dem jeweiligen Hydrid R_3SnH gewonnenen Stannylradikale **2** mit $R = Ph_mMe_nCCH_2$ ($m + n = 3$). Bei diesen wird mit steigendem m die Rotation um die C-Sn-Bindung gehindert. Die bevorzugte Konformation folgt aus ESR-Daten. Zahlreiche Verbindungen **1**, R_3SnH sowie weitere Vorprodukte werden erstmals dargestellt.

Sterically Hindered Free Radicals, IX¹⁾

Generation and Structure of Stannyl Radicals R_3Sn^\bullet with Bulky Groups²⁾

Methylated phenyl groups in hexaaryldistannanes cause reversible thermal dissociation $R_3Sn-SnR_3$ (**1**) \rightleftharpoons $2 R_3Sn^\bullet$ (**2**) only if at least the 2,6-positions are methylated. Further methyl groups enhance this dissociation only when neighbouring these positions and each other, thus causing a “buttressing effect”. So, D_{Sn-Sn} is decreased (51.5 \rightarrow 38.5 kcal/mol). ESR data and geometry of **2** are reported, as well as those of stannyl radicals **2**, $R = Ph_mMe_nCCH_2$ ($m + n = 3$) generated from the corresponding hydrides. The rotation around C-Sn bonds is hindered with increasing m . A preferred conformation is concluded from ESR data. Numerous compounds **1**, R_3SnH , and other precursors are prepared for the first time.

Bei unseren Untersuchungen über sterisch gehinderte Radikale¹⁾ konnten wir kürzlich zeigen, daß auch die kovalente Sn-Sn-Bindung schon bei Raumtemperatur spontan und reversibel zur Dissoziation zu bringen ist, wenn die Reste R in entsprechenden Distannanen **1** genügend raumfüllend sind: Im Gleichgewicht entstehen Stannylradikale **2**, die mittels ESR-Spektroskopie nachzuweisen und zu typischen Reaktionen fähig sind^{1a,b)}, Gleichung (1).



Es galt nun, R in größerem Rahmen zu variieren, um Art und Ausmaß der Sperrigkeit in **1** bezüglich Gleichung (1) zu ermitteln. Ferner sollten dabei die Kenntnisse über Stannylradikale **2**, insbesondere die Geometrie um das radikalische Zentralatom erwei-

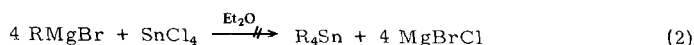
tert werden. Um eine mögliche Beeinflussung der Raumerfüllung durch elektronische Wirkungen zu vermeiden, etwa Donator-Akzeptor-Wirkungen mit dem zentralen Sn-Atom, sollten dabei nur C,H-haltige Substituenten ohne Heteroatome verwendet werden.

Hierzu wurde eine Anzahl bisher nicht beschriebener organischer Zinnverbindungen dargestellt, z. T. unter Abwandlung bekannter oder nach neuen Methoden. Für die Bezeichnung der Verbindungen gilt folgender R-Schlüssel:

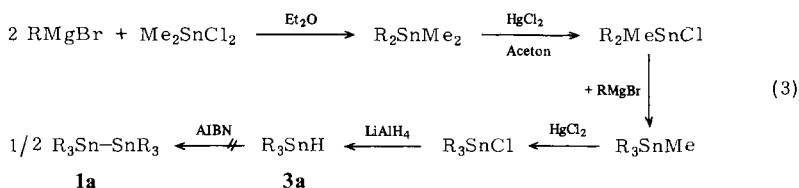
Verbindung	R	Verbindung	R
1a, 2a, 3a	1-Methylcyclohexyl	1e, 2e	2,3,4,6-Tetramethylphenyl
1b, 2b, 3b	2-Methylphenyl	1f, 2f, 3f	2,3,4,5,6-Pentamethylphenyl
1c, 2c, 3c	2,6-Dimethylphenyl	1g, 2g, 3g	2,2-Diphenylpropyl
1d, 2d, 3d	2,3,4,5-Tetramethylphenyl	1h, 2h, 3h	2,2,2-Triphenylethyl

Darstellung von Distannanen **1** oder anderen Vorstufen für Stannylradikale **2**

Da Phenyl- und Cyclohexylreste nicht sperrig genug im Sinne von Gleichung (1) sind^{1b)}, sollte zunächst der *1-Methylcyclohexyl-Rest* geprüft werden, da Kalottenmodelle hier deutlich höhere Raumerfüllung erwiesen. Das Stehenbleiben von Umsetzung (2) bei Disubstitutionsprodukten, hauptsächlich Polymeren (R_2Sn)_n, bestätigt dies auch.

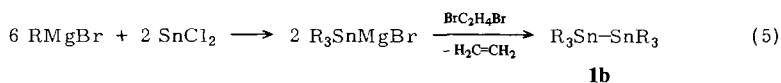
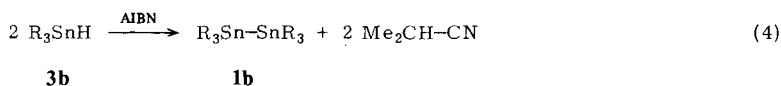


Zum Hydrid **3a** kamen wir schließlich gemäß Gleichung (3) [AIBN = α, α' -Azodiisobutyronitril].



Jedoch gelang die Gewinnung von **1a** nicht (es entstanden komplizierte Gemische), auch nicht aus $\text{SnCl}_2 + 3 \text{ RMgBr}$.

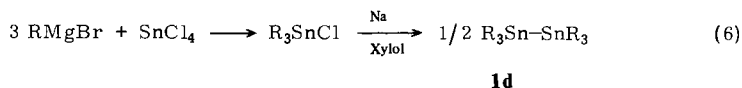
Nach den sehr guten Ergebnissen mit dem 2,4,6-Trimethylphenyl-Rest (Mesityl)^{1b)} waren anders methylierte Phenylreste zu prüfen. **1b**⁴⁾ stellten wir mittels der Umsetzungen (4) und (5) dar.



Hier wie bei allen übrigen methylierten Phenylverbindungen stellten wir sicher, daß die zunächst nach Friedel-Crafts-Mechanismen zu befürchtenden Methylwanderungen⁵⁾ zumindest unter den vorliegenden Bedingungen nicht auftreten.

Das Triarylzinnhydrid **3c** war während unserer Versuche nicht bekannt, wurde aber inzwischen beschrieben⁶⁾. Wir erhielten **3c** aus dem Chlorid mittels Lithiumaluminiumhydrids, und das neue Distannan **1c** analog zu Gleichung (4).

Eine Umsetzung analog Gleichung (5) zu **1c** gelang überraschenderweise nicht, ebenso analog mit dem entsprechenden Lithiumaryl: Es entstand das entsprechende Triarylzinnchlorid. **1d** erhielten wir erstmalig in an sich bekannter Weise gemäß Gleichung (6).



Der Weg über das Hydrid **3d** war wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorids in Ether nicht ergiebig. Am besten bewährte sich jedoch die Darstellung von **1d** analog zu Gleichung (5). Dies gilt auch für **1e**⁷⁾. Das höchstmethylierte Analogon **1f** erhielten wir glatt⁸⁾ analog Gleichung (4) aus dem Hydrid **3f**, dieses aus dem Chlorid. Dagegen führte eine Umsetzung analog Gleichung (5) lediglich zum Triarylzinnchlorid (Ausbeute 68%), wohl wegen des hohen Raumbedarfs der Reste R (siehe unten) in **1f**.

Eine weitere Versuchsreihe lieferte die Verbindungen, die zur Weiterverfolgung unserer an Neophylzinn-Derivaten gemachten Beobachtungen⁹⁾ nötig waren. Das Hydrid **3g** erhielten wir erstmals, und zwar aus dem Trialkylzinnchlorid und dieses aus 1-Chlor-2,2-diphenylpropan über eine Grignard-Synthese. Das zugehörige Distannan **1g** bildet sich nicht analog Gleichung (5) aus Zinndichlorid. Das voll phenylierte Analogon **3h** erhielten wir aus 1-Chlor-2,2,2-triphenylethan über das Trialkylzinnchlorid. Letzteres entsteht in geringerer Ausbeute wohl wegen der verstärkten sterischen Hinderung durch R. Derselbe Grund dürfte auch zum Scheitern der Gewinnung des analogen Distannans **1h** gemäß Gleichung (4) führen, wie übrigens schon bei **1g**. Auch eine Synthese von **1h** analog Gleichung (5) führte nicht zum Ziel.

Damit kann festgestellt werden: Die Gewinnung von Distannanen **1** aus Zinndichlorid im Eintopfverfahren gemäß Gleichung (5) gelingt nur mit aromatischen Grignard-Verbindungen, nicht aber mit aliphatischen. Eine Erklärung hierfür steht noch aus, solange der Mechanismus dieser sicher komplizierten Reaktion im einzelnen unbekannt ist.

Zur reversiblen Thermolyse der Distannane **1**

Wie bekannt, ist der *Phenyl*-Rest nicht sperrig genug, um eine Dissoziation von **1** zu bewirken^{1b)}. Auch das *o-Tolyl*-Derivat **1b** dissoziiert bis 220°C nicht in Stannylnradikale **2b**, bei höheren Temperaturen beobachteten wir irreversiblen Abbau unter Zinnabscheidung. Erzeugten wir das entsprechende Radikal laufend aus dem Hydrid **3b** mittels AIBN, so konnte es mittels ESR vermessen werden, verschwindet aber sofort und irreversibel. Je zwei *o*-ständige Methylgruppen in **1c** genügen jedoch, um ab 170°C das typische ESR-Singulett eines Triarylstannylnradikals erscheinen zu lassen, siehe Tab. 1. Es wird bis 210°C intensiver, durch Abkühlen und Wiederaufheizen ist dieser Vorgang

qualitativ und quantitativ vielfach wiederholbar. Das beweist, daß Gleichung (1) tatsächlich reversibel ist. Aus dem Gang der Signal-Intensität mit der Temperatur ließ sich $D_{\text{Sn}-\text{Sn}}$ für **1c** berechnen. Der Wert ist identisch mit dem des Hexamethyl-distannans^{1b)}, woraus folgt, daß in diesem die *p*-ständige Methylgruppe keinerlei Einfluß hat, und daß die Dissoziation (1) ausschließlich auf dem „Front-Strain“ der *o*-Methylgruppen beruht. Die Zuordnung des Radikalsignals von **2c** ist sichergestellt durch unabhängige Erzeugung aus **3c** mittels AIBN in Nonan bei 100°C. **1d** dissoziiert bis 220°C nicht, was unterstreicht, daß nicht die Zahl der Methylgruppen (etwa durch unerwartete weitere sterische oder durch +I-Effekte) auf die Leichtigkeit der Dissoziation einwirkt, sondern nur der „Front-Strain“ der *o*-Methylgruppen. So überraschte es zunächst, daß das isomere Derivat **1e** leichter dissoziiert als **1c** mit ebenfalls zwei *o*-Methylgruppen pro Rest R, siehe Tab. 1. Zu verstehen ist dieser Effekt, wenn man annimmt, daß die Methylgruppen in Position 3 und 4 ein Ausweichen derjenigen in 2 verhindern und so den „Front-Strain“ vergrößern, also einen „Stütz-Effekt“ ausüben. Ähnliche Einwirkungen entfernt stehender Methylgruppen fanden wir auch beim thermischen Zerfall von 2,3-Benzo-7-sila- und -7-germanorbornadienen^{10,11)}. Noch viel stärker wird dieser Stütz-Effekt im Derivat **1f**, siehe Tab. 1. Es ist anzunehmen, daß hier auch die Methylgruppe in 6 durch diejenigen in 4 und 5 „starr“ wird, was den „Front-Strain“ weiter erhöht. Auch hier ist, wie bei **1b** und **1e**, die Dissoziation unterhalb 220°C reversibel, was die Ermittlung von $D_{\text{Sn}-\text{Sn}}$ gestattete, siehe Tab. 1.

Raman-Untersuchungen an Distannanen 1

Bisher war zu vermuten, daß zunehmende Spannung und damit leichtere Dissoziation der Sn-Sn-Bindung zu einem Absinken der Wellenzahlen der *symmetrischen* Raman-aktiven Sn-Sn-Valenzschwingung führt¹²⁾. Wie die in Tab. 1 angegebenen $\nu_{\text{Sn}-\text{Sn}}$ -Werte zeigen, ist diese einfache Annahme aber nicht allgemein gültig, weil auch die Größe der schwingenden Massen $R_3\text{Sn}$ – trotz der relativ geringen Unterschiede – merklich eingeht. So ist zwar $\nu_{\text{Sn}-\text{Sn}}$ für die unterschiedlich gespannten, jedoch gleich schweren Distannane **1d** und **1e** gleich, aber verschieden für das analoge Paar **1f** und Hexakis(2,4,6-triethylphenyl)distannan (98 bzw. 92 cm^{-1}). Frequenzberechnungen für $\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{SnPh}_3$ zeigen, daß zur Sn-Sn-Valenzschwingung bei 138 cm^{-1} die Sn-Sn-Bindung nur mit 38% der potentiellen Schwingungsenergie beiträgt (Sn-C: 17%, C-Sn-C: 15%). Einfache Relationen zwischen Frequenz- und Bindungseigenschaften der Sn-Sn-Gruppe lassen sich also daraus nicht ableiten¹²⁾.



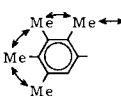

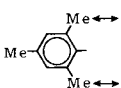
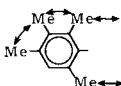
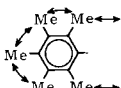
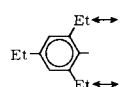
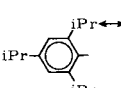
ESR-Untersuchungen an Radikalen 2

In Tab. 1 sind ESR-Daten der Radikale **2b**–**2f** sowie zu Vergleichszwecken die einiger weiterer Radikale angegeben. Die *g*-Faktoren haben mit Werten zwischen 2.0057 und 2.0073 die gleiche Größenordnung wie die anderer alkylsubstituierter Triarylstannylradikale^{1b)}, sind also auch bedeutend größer als im Fall des Triphenylstannylradikals. Dies wurde auf geringere Abweichungen der alkylsubstituierten Radikale von der planaren Struktur zurückgeführt, als Folge des größeren sterischen Drucks der Substituenten.

Bemerkenswert ist die Abnahme der Linienbreite mit zunehmender Methylierung der Phenylringe; bei gleicher Geometrie der Radikale sollte wegen der wachsenden Zahl kopplungsfähiger Protonen die Linienbreite als Folge nicht aufgelöster Hyperfein-

struktur zunehmen. Eine mögliche Deutung dieser Beobachtung ist, daß wegen der größeren Raumbeanspruchung der höher methylierten Phenylringe diese stärker verdrillt sind, wodurch die Konjugation des Radikalelektrons mit den Elektronen der Ringe behindert ist. Eine analoge Abnahme der Kopplungskonstanten ist bei hochsubstituierten Benzylradikalen beobachtet worden¹³⁾.

Tab. 1. ESR-Daten von Triarylzinnradikalen (Hyperfeinstruktur: Singulett)

R_3Sn^* mit R =	g -Faktor	Linienbreite [G]	$\Delta H_{Diss}(Sn-Sn)$ (kcal/mol)	Signal ab	Raman $\nu_{Sn-Sn}^{(sym.)}$ [cm^{-1}]
 *) Lit. ^{1b)}	2.0023	2.3	—	—	138
 *) 2b	2.0062	3.25	—	—	125
 2d	—	—	—	—	105
 2c	2.0073	3.4	51.5 ± 2	170 °C	110
 *) Lit. ^{1b)}	2.0073	3.3	49.0 ± 2	180 °C	102
 2e	2.0064	3.0	44.0 ± 2	180 °C	105
 2f	2.0057	2.4	38.5 ± 2	130 °C	98
 *) Lit. ^{1b)}	2.0076	2.2	26.6 ± 2	100 °C	92
 *) Lit. ^{1b)}	2.0078	2.4	8.5 ± 1	20 °C	—

) Durch die Umsetzung von Ar_3SnH mit AIBN wurde das gesuchte Radikal Ar_3Sn^ erzeugt.

ESR-Untersuchungen an Radikalen $(Ph_mMe_nCCH_2)_3Sn^*$, $m + n = 3$

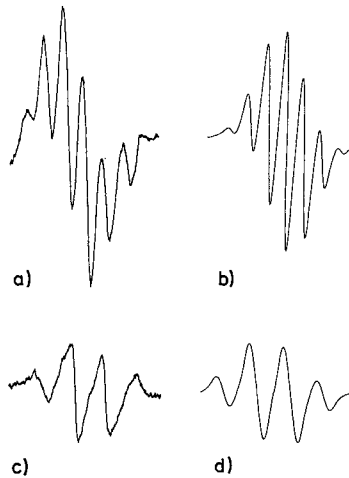
Obwohl die Beobachtung von Radikalen bei Erwärmung hochsubstituierter Hexalkyldistannane **1** nicht möglich war, gelang es uns früher – bei Reaktion (4) oder bei

Tab. 2. ESR-Daten von Trialkylzinnradikalen $(\text{Ph}_m\text{Me}_n\text{CCH}_2)_3\text{Sn}^{\cdot}$, $m + n = 3$

$\text{R}_3\text{Sn}^{\cdot}$ mit R =	<i>g</i> -Faktor	Linienbreite [G]	Hyperfeinstruktur	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}$ [G]	Meßtemp. [°C]
$\text{Me}_3\text{C}-\text{CH}_2-$ Neopentyl ($m = 0$)	2.0170	1.30	Septett	3.4	> -70
$\text{PhMe}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ Neophyl ^{1b)} ($m = 1$)	2.0150	1.25	Septett, 7-Linienspektrum (alternierende Linienbreiten)	3.1	>25 < -20
$\text{Ph}_2\text{MeC}-\text{CH}_2-$ 2g 2,2-Diphenylpropyl ($m = 2$)	2.0145	1.50	Septett Quartett (von Quartetts)	3.0 $\text{H}_1: 1.2$ $\text{H}_2: 8.0$	>90 < -20
$\text{Ph}_3\text{C}-\text{CH}_2-$ 2h 2,2,2-Triphenylethyl ($m = 3$)	2.0145	1.50	Septett Quartett (von Quartetts)	3.3 $\text{H}_1: 0.8$ $\text{H}_2: 6.0$	>120 <25

Bestrahlung von Di-*tert*-butylperoxid zusammen mit dem entsprechenden Trialkylzinnhydrid – im Fall R = Neophyl Stannylnradikale zu vermessen^{1b,9)}. Bei tieferen Temperaturen wurde dabei ein Spektrum mit alternierenden Linienbreiten beobachtet, was auf eine Behinderung der freien Drehbarkeit um die Sn – C-Bindung in der ESR-Zeitskala hindeutet.

Zur näheren Untersuchung des Einflusses der Größe der Substituenten auf die freie Drehbarkeit wurden weitere Radikale $(\text{Ph}_m\text{Me}_n\text{CCH}_2)_3\text{Sn}^{\cdot}$ mit $m = 0, 2, 3$ erzeugt. Die Daten sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Abb. 1. ESR-Spektren von $(\text{Ph}_3\text{CCH}_2)_3\text{Sn}^{\cdot}$

- a) Beobachtet bei 145°C, b) berechnet mit $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 3.3$ G ($\Delta H = 1.50$ G), c) beobachtet bei 0°C, d) berechnet mit $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2(1)} = 0.8$ G, $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2(2)} = 6.0$ G ($\Delta H = 1.50$ G)

Während das Trineopentylstannylnradikal ($m = 0$) im gesamten Temperaturbereich das bei freier Drehbarkeit erwartete Septett zeigt, wird dieses für $m = 2$ und $m = 3$ nur bei Temperaturen über 90 bzw. 120°C beobachtet. Bei Temperaturen unter -20 bzw. +25°C treten relativ breite Quartetts auf (vgl. Abb. 1), die als Folge von Wechselwirkungen mit jeweils einem Proton der drei Methylengruppen gedeutet werden. Die große Linienbreite wird auf die nicht aufgelöste Kopplung mit den drei übrigen Protonen zurückgeführt, deren Werte durch Simulation der Tieftemperaturspektren erhalten wurden (vgl. Abb. 1). Die beiden Radikale haben dann offenbar feste Konformationen. Zu ihrer Ermittlung wurden die Ergebnisse von INDO-MO-Rechnungen an nicht planaren C-zentrierten Radikalen¹⁴⁾ auf die Radikale **2** übertragen (Abb. 2). Sie ergaben Werte von 3.4 und 33.4 G bzw. 0.5 und 26.3 G für die angegebenen Konformationen und 13.4 G für freie Drehbarkeit, deren Relationen gut mit denen in Tab. 2 übereinstimmen. Mit wachsendem m werden die Reste $\text{Ph}_m\text{Me}_n\text{C}$ offenbar immer weiter aus der Knotenebene herausgedreht, wohl als Folge wachsenden sterischen Drucks.

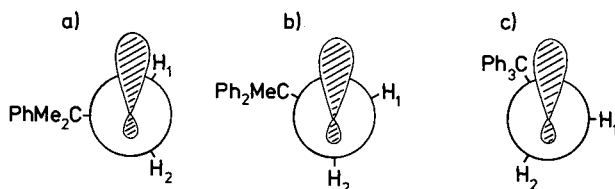


Abb. 2. Bevorzugte Konformationen a) des Neophylstannylnradikals, b) des Tris(2,2-diphenyl)stannylnradikals (**2g**), c) des Tris(2,2,2-triphenylethyl)stannylnradikals (**2h**)

Wir danken den Herren Prof. Dr. P. Bleckmann und Dipl. Chem. H. Maly für die Diskussion der Raman-Daten. A. El-Faragy verdankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst, Bonn-Bad Godesberg, und der Zakazik-Universität, Ägypten, die Möglichkeit seines Aufenthaltes in Dortmund. Für Förderung dieses Vorhabens sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie) dankbar.

Experimenteller Teil

Bezüglich der Arbeiten mit luftempfindlichen Verbindungen und der Analysengeräte vgl. Lit.^{1a)}. Alle ¹H-NMR-Werte gegen TMS als innerer Standard.

Dimethylbis(1-methylcyclohexyl)zinn: Zu 350 ml etherischer (1-Methylcyclohexyl)magnesiumbromid-Lösung (970 mmol) tropft man 38.5 g (490 mmol) Me_2SnCl_2 in 200 ml Et_2O , hält 5 h unter Rückflußsieden und hydrolysiert nach Abkühlen mit $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$. Nach üblicher Aufarbeitung (Trocknung der Et_2O -Phasen mit MgSO_4) destilliert man fraktionierend, schließlich i. Vak., und erhält 48.2 g (84%) des Produkts; Sdp. 110°C/10⁻³ Torr, $n_D^{20} = 1.5050$. - ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 0.1$ (Sn-CH₃; s, 6H), 1.41 [(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀; m, 26H]. - MS (70 eV, 80°C): $m/e = 344$ (M^+ , 8%), 329 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 5%), 247 [$\text{M}^+ - (1\text{-Me})\text{-cyclo-C}_6\text{H}_{10}$, 90%], 232 [$\text{MeSn}(1\text{-Me})\text{-cyclo-C}_6\text{H}_{10}^+$, 9%], 151 (SnHMe_2^+ , 99%), 135 (SnMe^+ , 21%), 121 (SnH^+ , 8%), 97 [(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀⁺, 68%].

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Sn}$ (343.1) Ber. C 56.0 H 9.4 Gef. C 56.05 H 9.04

Methylbis(1-methylcyclohexyl)zinnchlorid: Zu 48.0 g (140 mmol) Dimethylbis(1-methylcyclohexyl)zinn (voranstehend) in 100 ml Aceton tropft man bei 0°C 37.9 g (140 mmol) HgCl₂ in 150 ml Aceton, rührt noch 3 h bei 20°C und destilliert das Aceton ab. Das zurückgebliebene halb-feste Gemisch wird mit 50 ml CCl₄ extrahiert, Methylquecksilberchlorid bleibt unlöslich und wird abgetrennt. Bei fraktionierender Destillation geht das Produkt bei 135°C/2 · 10⁻² Torr als klare farblose Flüssigkeit über, Ausb. 35.6 g (70%), $n_D^{20} = 1.5332$, Reinheit (GC): 99%. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.46 (Sn – CH₃; s, 3H), 1.5 [(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀; m, 26H]. – MS (70 eV, 65°C): *m/e* = 364 (M⁺, 35%), 329 (M⁺ – Cl, 2%), 267 [M⁺ – (1-Me)-cyclo-C₆H₁₀, 20%], 232 [MeSn(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀⁺, 10%], 217 [Sn(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀⁺, 5%], 155 (ClSn⁺, 13%), 97 [(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀⁺, 99%].

C₁₅H₂₉ClSn (363.5) Ber. C 49.56 H 8.04 Gef. C 49.83 H 7.46

Methyltris(1-methylcyclohexyl)zinn: In einem 1-l-Dreihalskolben mit 250-ml-Tropftrichter, Rückflußkühler, KPG-Rührer und Argonaufsatz wird eine etherische Lösung von 200 ml (1-Methylcyclohexyl)magnesiumbromid vorgelegt. Nach Entfernen von Ether i. Vak. und Lösen in Benzol werden 34.8 g (96.0 mmol) Methylbis(1-methylcyclohexyl)zinnchlorid (voranstehend) in 100 ml Benzol zugepfropft. Dann wird 8 h unter Rückfluß gekocht, das Benzol abdestilliert, der Rückstand in 300 ml Ether gelöst und dann mit Eis/HCl hydrolysiert. Aufarbeiten und fraktionierende Destillation ergeben das Produkt mit Sdp. 125 – 130°C/10⁻³ Torr; Ausb. 26.0 g (64%); $n_D^{20} = 1.5224$, Reinheit (GC): 99%. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = –0.03 (Sn – CH₃; s, 3H), 1.4 [(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀; m, 39H]. – MS (70 eV, 120°C): *m/e* = 426 (M⁺, nicht beobachtet); 329 [M⁺ – (1-Me)-cyclo-C₆H₁₀, 9%], 247 [Me₂Sn(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀⁺, 67%], 233 [MeSn(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀⁺, 25%], 165 (SnMe₃⁺, 87%), 150 (SnHMe₂⁺, 99%), 135 (SnMe⁺, 62%) 121 (SnH⁺, 21%), 97 [(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀⁺, 99%].

C₂₂H₄₂Sn (425.3) Ber. C 62.14 H 9.95 Gef. C 59.28 H 9.34

Tris(1-methylcyclohexyl)zinnchlorid: 14.7 g (34.0 mmol) Methyltris(1-methylcyclohexyl)zinn (voranstehend) werden in 100 ml Aceton mit 9.2 g (34 mmol) HgCl₂ bei 0°C innerhalb etwa 1 h versetzt, und man rührt 24 h bei 20°C. Nach Aufarbeiten wie bei dem oben beschriebenen Chlorid (CCl₄) bleibt ein Öl zurück, das roh weiter umgesetzt wird; Ausb. (unrein) 10.0 g (ca. 65%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.46 [(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀; m, 39H]. – MS (70 eV, 150°C): *m/e* = 446 (M⁺, nicht beobachtet); 349 [M⁺ – (1-Me)-cyclo-C₆H₁₀, 33%], 267 [MeClSn(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀⁺, 20%], 232 [MeSn(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀⁺, 8%], 217 [Sn(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀⁺, 23%], 155 (ClSn⁺, 35%), 121 (SnH⁺, 22%), 97 [(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀⁺, 99%].

C₂₁H₃₉ClSn (445.7) Ber. C 56.95 H 8.82 Gef. C 57.14 H 8.01

Tris(1-methylcyclohexyl)zinnhydrid (3a): 4.5 g (10 mmol) des voranstehend beschriebenen rohen Chlorids werden in 50 ml Et₂O langsam bei 0°C zu 0.49 g (13 mmol) LiAlH₄ in 100 ml Et₂O getropft, und es wird 6 h gerührt. Nach Aufarbeiten mit Kaliumnatriumtartrat-Lösung, danach Trocknen der Et₂O-Phase mit MgSO₄ und Eindampfen bleibt ein Öl zurück, das nicht unzersetzt destillierbar ist und als solches verwendet wird; Ausb. 3.0 g (70%) **3a**. – IR: ν(Sn – H) = 1785 cm⁻¹ (sehr stark). – ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 1.46 [(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀; m, 39H], 4.87 (Sn – H; s, 1H). – MS (16 eV, 120°C): *m/e* = 421 (M⁺, 11%), 315 [M⁺ – (1-Me)-cyclo-C₆H₁₀, 99%], 217 [Sn(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀⁺, 70%], 120 (Sn⁺, 14%), 97 [(1-Me)-cyclo-C₆H₁₀⁺, 31%].

Hexa(o-tolyl)distannan (1b)

a) 1.00 g (2.53 mmol) Tris(o-tolyl)zinnhydrid¹⁵⁾ (**3b**) und 0.41 g (2.5 mmol) α,α'-Azodiisobutyronitril werden in 50 ml *n*-Nonan 4 h bei 60°C gehalten. Nach Entfernen des *n*-Nonans i. Vak. bleibt ein farbloser Feststoff, der – in wenig Chloroform gelöst und mit Methanol bei 20°C gefällt – 0.80 g (81%) farblose Kristalle mit Schmp. 299°C (Lit.¹⁵⁾: 298 – 300°C, Lit.¹⁶⁾: 208 – 210°C) ergibt. – IR: keine ν(Sn – H)-Bande. – Raman: ν(Sn – Sn) = 125 cm⁻¹. – ¹H-

NMR (CDCl₃): δ = 2.16 (CH₃; s, 18H), 7.10 (C₆H₄; m, 24H). – MS (70 eV, 220 °C): m/e = 786 (M⁺, nicht beobachtet); 393 ($\frac{1}{2}$ M⁺, 100%), 302 [Sn(*o*-Tolyl)₂]⁺, 26%), 211 [Sn(*o*-Tolyl)⁺, 32%), 120 (Sn⁺, 23%), 91 (*o*-Tolyl⁺, 45%).

C₄₂H₄₂Sn₂ (784.2) Ber. C 64.33 H 5.40 Gef. C 63.95 H 5.41

b) Zur Lösung von 131 mmol (*o*-Tolyl)magnesiumbromid in Et₂O gibt man langsam bei –15 °C 7.6 g (40 mmol) SnCl₂ in 40 ml THF. Die Innentemp. muß unter 0 °C bleiben. Dann wird die tiefrote Lösung 3 h bei 20 °C gerührt, wieder auf –15 °C gekühlt, tropfenweise unter Gasentwicklung mit 4.2 g 1,2-Dibromethylen umgesetzt und noch 6 h bei 20 °C gerührt. Man extrahiert mit 200 ml CHCl₃ und trocknet mit MgSO₄. CHCl₃ und THF werden abdestilliert, der gelbe Rückstand wird aus CHCl₃/MeOH umgefällt; Ausb. 13.8 g (79%). **1b** bildet farblose Kristalle, ist unlöslich in MeOH, EtOH, Benzol und *n*-Hexan, gut löslich in CHCl₃ und 1-Methylnaphthalin. Die analytischen Daten stimmen mit denen des nach a) erhaltenen Produktes überein.

Tris(2,6-dimethylphenyl)zinnchlorid

a) Zu 14.3 g (55.0 mmol) SnCl₄ in 300 ml absol. Et₂O werden bei 0 °C 140 ml etherische (2,6-Dimethylphenyl)magnesiumbromid-Lösung (275 mmol) innerhalb 1 h getropft. Man erhitzt 4 h unter Rückfluß und versetzt bei 0 °C mit 10proz. HCl. Nach Aufarbeitung bleibt ein farbloser Feststoff zurück, der aus EtOH zweimal umkristallisiert wird; Ausb. 15.6 g (60%) [Lit.⁶⁾: 52%), Schmp. 158–160 °C (Lit.⁶⁾: 160 °C), Beilsteinprobe positiv. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.43 (CH₃; s, 18H), 7.1 (C₆H₃; m, 9H). – MS (70 eV, 225 °C): m/e = 470 (M⁺, nicht beobachtet); 435 (M⁺ – Cl, 3%), 365 (M⁺ – Me₂C₆H₃, 29%), 329 [Sn(Me₂C₆H₃)₂]⁺, 6%), 225 [Sn(Me₂C₆H₃)⁺, 11%), 210 [Sn(MeC₆H₃)⁺, 100%).

C₂₄H₂₇ClSn (469.6) Ber. C 61.38 H 5.80 Gef. C 61.28 H 5.74

b) Die etherische Lösung von 240 mmol (2,6-Dimethylphenyl)lithium wird zu 15.7 g (60.0 mmol) SnCl₄ in 250 ml Et₂O getropft und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren vom Li-Salz und Hydrolyse wird mit MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus EtOH zweimal umkristallisiert; Ausb. 12.0 g (42%). ¹H-NMR-Spektrum und Schmp. stimmen mit denen des nach a) dargestellten Produktes überein.

Tris(2,6-dimethylphenyl)zinnhydrid (3c): 4.6 g (9.2 mmol) des voranstehend beschriebenen Chlorids in 100 ml Et₂O werden bei 0 °C langsam zu 0.74 g (19 mmol) LiAlH₄ in 50 ml Et₂O getropft, und man rührt 3 h bei 20 °C. Nach üblicher Aufarbeitung wird der farblose Rückstand aus Toluol umkristallisiert; Ausb. 3.0 g (70%), Schmp. 128–131 °C (Lit.⁶⁾: 130 °C). – IR: ν (Sn–H) = 1845 cm^{–1} (Lit.⁶⁾: 1830 cm^{–1}). – ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 2.33 (CH₃; s, 18H), 7.28 (C₆H₄; m, 9H), 6.81 (Sn–H; s, 1H). – MS (70 eV, 150 °C): m/e = 436 (M⁺, nicht beobachtet); 435 (M⁺ – H, 7%), 330 [Sn(Me₂C₆H₃)₂]⁺, 26%), 225 [Sn(Me₂C₆H₃)⁺, 26%), 120 (Sn⁺, 15%), 105 (Me₂C₆H₃)⁺, 89%).

C₂₄H₂₈Sn (435.2) Ber. C 66.24 H 6.49 Gef. C 66.42 H 6.83

Hexakis(2,6-dimethylphenyl)distannan (1c): Zu 2.00 g (4.58 mmol) **3c** in 50 ml *n*-Nonan gibt man bei 60 °C innerhalb 1 h 0.75 g (4.58 mmol) α, α' -Azodiisobutyronitril in 50 ml *n*-Nonan und erhitzt dann 3 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen fällt das Produkt farblos aus und wird aus CHCl₃/MeOH umkristallisiert; Ausb. 1.3 g (68%), Schmp. >250 °C. **1c** ist gut löslich in CHCl₃ und 1-Methylnaphthalin, unlöslich in Aceton, Benzol, EtOH und *n*-Hexan. – IR: keine ν (Sn–H)-Bande. – Raman: ν (Sn–Sn) = 110 cm^{–1}. – MS (70 eV, 270 °C): m/e = 870 (M⁺, nicht beobachtet); 435 ($\frac{1}{2}$ M⁺, 67%), 345 [Sn₂(Me₂C₆H₃)⁺, 11%), 329 [Sn(Me₂C₆H₃)₂]⁺, 6%), 225 [Sn(Me₂C₆H₃)⁺, 23%), 120 (Sn⁺, 6%), 105 (Me₂C₆H₃)⁺, 40%).

C₄₈H₅₄Sn₂ (868.3) Ber. C 66.40 H 6.29 Gef. C 66.03 H 6.34

Tris(2,3,4,5-tetramethylphenyl)zinnchlorid: Zu 200 ml absol. Et₂O und 19.62 g (75.00 mmol) SnCl₄ werden bei 0°C 250 ml etherische (2,3,4,5-Tetramethylphenyl)magnesiumbromid-Lösung (225 mmol) getropft. Danach wird 6 h erhitzt. Nach Hydrolyse mit 10proz. HCl und Aufarbeiten bleibt das Produkt farblos zurück und wird aus wenig CHCl₃ mit viel MeOH gefällt; Ausb. 8.8 g (21%), Schmp. 181–183°C, Beilsteinprobe positiv. Das Produkt ist schwer löslich in Ether und Benzol. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.13 (*o*-CH₃; s, 9H), 2.20 (*m*-CH₃; s, 18H), 2.36 (*p*-CH₃; s, 9H), 7.2 (Phenyl-H; s, 1H).

C₃₀H₃₉ClSn (553.8) Ber. C 65.07 H 7.10 Gef. C 64.32 H 6.97

Hexakis(2,3,4,5-tetramethylphenyl)distannan (1d)

a) 4.6 g (200 mmol) Natrium in 150 ml Xylol werden in der Siedehitze mit 8.0 g (14 mmol) Tris(2,3,4,5-tetramethylphenyl)zinnchlorid in 50 ml Xylol versetzt. Nach 5stdg. gelindem Sieden ist die Reaktion beendet, das Gemisch wird heiß durch eine Argonfritte filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der zurückgebliebene Feststoff aus CHCl₃/C₂H₅OH umkristallisiert; Ausb. 3.5 g (48%), Schmp. >250°C. – Raman: ν(Sn–Sn) = 105 cm⁻¹.

C₆₀H₇₈Sn₂ (1036.6) Ber. C 69.52 H 7.58 Gef. C 69.86 H 7.76

b) Es werden 130 ml (2,3,4,5-Tetramethylphenyl)magnesiumbromid-Lösung (133 mmol) in THF mit 6.31 g (33.3 mmol) SnCl₂ in 150 ml THF bei –15°C umgesetzt, 12 h bei 20°C gerührt, auf –15°C gekühlt und dann 4.0 g (20 mmol) 1,2-Dibromethylen innerhalb 1 h langsam zugegeben. Das rote Gemisch wird hellgelb. Es wird noch 2 h bei 20°C gerührt, mit HCl/H₂O hydrolysiert, die organische Phase mit 250 ml CHCl₃ extrahiert und der Extrakt mit MgSO₄ getrocknet. Das daraus durch Eindampfen erhaltene gelbe Öl wird aus CHCl₃/EtOH umkristallisiert, Schmp. >250°C; Ausb. 14.0 g (61%). Das Produkt ist identisch mit dem nach a) erhaltenen.

Hexakis(2,3,4,6-tetramethylphenyl)distannan (1e): Zur schwarzen Grignard-Lösung (75 mmol) aus 1-Brom-2,3,4,6-tetramethylbenzol (Bromisodurol)¹⁷ in THF werden bei –10°C langsam 4.3 g (23 mmol) SnCl₂ gegeben. Die tiefrote Lösung wird bei 20°C 3 h gerührt und mit 2.3 g (15 mmol) 1,2-Dibromethylen tropfenweise sehr langsam versetzt und 2 h gerührt, dann auf Eis/HCl-Mischung gegossen. Nach Aufarbeitung wie voranstehend erhält man farblose Kristalle mit Schmp. >240°C; Ausb. 6.2 g (48%). – Raman: ν(Sn–Sn) = 105 cm⁻¹.

C₆₀H₇₈Sn₂ (1036.6) Ber. C 69.52 H 7.58 Gef. C 69.30 H 7.46

Tris(pentamethylphenyl)zinnchlorid: Zu 300 ml THF mit 18.0 g (68.0 mmol) SnCl₄ tropft man innerhalb 1 h 175 ml (Pentamethylphenyl)magnesiumbromid-Lösung¹⁸) (206 mmol) in THF und kocht 5 h unter Rückfluß. Das THF wird abdestilliert und der Rückstand in 400 ml Et₂O gelöst, gekühlt und mit Eis/HCl hydrolysiert. Nach üblicher Aufarbeitung kristallisiert man den farblosen Rückstand zweimal aus CHCl₃/MeOH um, Schmp. 158–160°C; Ausb. 22.4 g (55%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.16 (*o*-CH₃; s, 18H), 2.23 (*m*-CH₃; s, 18H), 2.33 (*p*-CH₃; s, 9H). – MS (70 eV, 300°C): *m/e* = 596 (M⁺, nicht beobachtet); 561 (M⁺ – Cl, 16%), 449 (M⁺ – Me₅C₆, 31%), 430 [MeHSn(Me₅C₆)₂⁺, 20%], 414 [Sn(Me₅C₆)₂⁺, 40%], 267 [Sn(Me₅C₆)⁺, 43%], 155 (ClSn⁺, 5%), 147 (Me₅C₆⁺, 100%), 120 (Sn⁺, 20%).

C₃₃H₄₅ClSn (595.8) Ber. C 66.52 H 7.61 Gef. C 65.77 H 7.52

Tris(pentamethylphenyl)zinnhydrid (3f): 2.0 g (3.3 mmol) des voranstehend beschriebenen Chlorids werden portionsweise zur vorgelegten Aufschlammung von 0.20 g (5.26 mmol) LiAlH₄ in 80 ml Et₂O gegeben. Es wird 3 h bei 40°C gehalten (Rückfluß), auf 0°C gekühlt, mit 50 ml 20proz. Kaliumnatriumtartrat-Lösung hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 1.3 g (70%) farblose Kristalle mit Schmp. 165–168°C. – IR: ν(Sn–H) = 1820 cm⁻¹ (sehr

stark). – MS (70 eV, 300°C): $m/e = 562$ (M^+ , 13%), 430 [$\text{MeHSn}(\text{Me}_5\text{C}_6)_2^+$, 11%], 414 [$\text{Sn}(\text{Me}_5\text{C}_6)_2^+$, 36%], 267 [$\text{Sn}(\text{Me}_5\text{C}_6)^+$, 100%], 147 (Me_5C_6^+ , 95%).

$\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{Sn}$ (561.4) Ber. C 70.60 H 8.2 Gef. C 69.83 H 8.09

Hexakis(pentamethylphenyl)distannan (1f): 1.6 g (2.8 mmol) **3f** in 30 ml *n*-Nonan werden bei 60°C innerhalb 1 h mit 0.46 g (2.8 mmol) α,α' -Azodiisobutyronitril in 20 ml *n*-Nonan versetzt und 10 h unter Rückfluß erhitzt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt, den man aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ umkristallisiert, Schmp. >300°C; Ausb. 1.2 g (76%). – Raman: $\nu(\text{Sn}-\text{Sn}) = 98 \text{ cm}^{-1}$. – IR: keine $\nu(\text{Sn}-\text{H})$ -Bande.

$\text{C}_{66}\text{H}_{90}\text{Sn}_2$ (1120.8) Ber. C 70.73 H 8.09 Gef. C 69.83 H 8.34

Tris(2,2-diphenylpropyl)zinnchlorid: 8.66 g (30.0 mmol) SnCl_4 werden bei 0°C langsam mit 200 ml THF versetzt und innerhalb 1 h 100 ml einer (2,2-Diphenylpropyl)magnesiumbromid-Lösung¹⁹⁾ (100 mmol) in THF zugetropft. Es wird 2 d unter Rückfluß gekocht. THF und Wasser sind schwierig zu trennen, deshalb wird das THF bei 65°C/760 Torr abdestilliert, und zum Rückstand werden 200 ml Et_2O gegeben. Die Mischung wird mit Eis/verd. HCl hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet. Es bleibt ein gelbes Öl zurück, das aus Ethylacetat kristallisiert, Schmp. 140–142°C; Ausb. 7.00 g (56%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.33$ (CH_2 ; s, 6H), 1.63 (CH_3 ; s, 9H), 7.14 (C_6H_5 ; m, 30H). – MS (70 eV, 190°C): $m/e = 740$ (M^+ , nicht beobachtet); 705 ($M^+ - \text{Cl}$, 16%), 545 ($M^+ - \text{Ph}_2\text{MeCCH}_2$, 73%), 510 [$\text{Sn}(\text{Ph}_2\text{MeCCH}_2)_2^+$, 54%], 315 [$\text{Sn}(\text{Ph}_2\text{MeCCH}_2)^+$, 6%], 195 ($\text{Ph}_2\text{MeCCH}_2^+$, 97%), 181 (Ph_2MeC^+ , 10%), 155 (ClSn^+ , 4%), 120 (Sn^+ , 95%).

$\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{ClSn}$ (740.0) Ber. C 73.04 H 6.13 Gef. C 72.89 H 6.15

Tris(2,2-diphenylpropyl)zinnhydrid (3g): Aus 3.00 g (4.05 mmol) des voranstehend beschriebenen Chlorids in 100 ml Et_2O und 0.4 g (7.8 mmol) LiAlH_4 in 50 ml Et_2O erhält man nach 5stdg. Rühren, Hydrolyse mit Kaliumnatriumtartrat-Lösung und üblicher Aufarbeitung 2.3 g (80%) farbloses kristallines **3g** mit Schmp. 98–101°C. **3g** zersetzt sich innerhalb kurzer Zeit an der Luft. – IR: $\nu(\text{Sn}-\text{H}) = 1792 \text{ cm}^{-1}$ (stark), keine $\text{Sn}-\text{O}$ -Bande bei 560–580 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (D_6Benzol): $\delta = 1.43$ (CH_2 ; s, 6H), 1.65 (CH_3 ; s, 9H), 7.3 (C_6H_5 ; m, 30H), 4.74 ($\text{Sn}-\text{H}$; s, 1H).

$\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{Sn}$ (705.6) Ber. C 76.61 H 6.57 Gef. C 75.24*) H 6.44

Tris(2,2,2-triphenylethyl)zinnchlorid: 9.4 g (36 mmol) SnCl_4 in 200 ml THF werden bei 0°C innerhalb 0.5 h mit 140 ml (2,2,2-Triphenylethyl)magnesiumchlorid-Lösung²⁰⁾ in THF (109 mmol) versetzt und 48 h unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und mit Eis/HCl hydrolysiert. Die THF-Phase wird abgetrennt und die wäßrige mit etwa 150 ml Et_2O ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt. Es bleibt nach Eindampfen i. Vak. ein gelbes Öl zurück, das mit *n*-Hexan erstarrt. Kristallisation aus Ethylacetat ergibt Schmp. 193–194°C; Ausb. 12.7 g (38%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.40$ (CH_2 ; s, 6H), 7.16 (C_6H_5 ; s, 45H). – IR: keine $\text{Sn}-\text{O}$ -Bande bei 560–580 cm^{-1} .

$\text{C}_{60}\text{H}_{51}\text{ClSn}$ (926.2) Ber. C 77.81 H 5.55 Gef. C 76.43 H 5.42

Eine Probe ergibt nach NaOH-Aufschluß mit saurer AgNO_3 -Lösung viel AgCl .

Tris(2,2,2-triphenylethyl)zinnhydrid (3h): 0.140 g (4.85 mmol) LiAlH_4 in 25 ml Et_2O werden bei 20°C innerhalb 0.5 h mit 4.5 g (4.8 mmol) *Tris(2,2,2-triphenylethyl)zinnchlorid* in 50 ml Et_2O versetzt. Man rührt ca. 12 h und hydrolysiert bei 0°C mit Kaliumnatriumtartrat-Lösung. Nach Aufarbeitung bleibt ein farbloser Feststoff zurück, der mit *n*-Pentan gewaschen wird, Schmp.

*) Die Substanz ist schwer verbrennbar und lieferte stets kohlenstoffhaltige Glührückstände.

155 – 159°C; Ausb. 3.0 g (70%). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 1.7$ (CH_2 ; s, 6H), 4.16 (Sn – H; s, 1H), 7.26 (C_6H_5 ; s, 45H). – IR: $\nu(\text{Sn} - \text{H}) = 1840 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{Sn}$ (891.8) Ber. C 80.81 H 5.88 Gef. C 79.43 H 5.44

Die Aufnahme der ESR-Spektren erfolgte bei Erwärmung der Distannane in 1-Methylnaphthalin oder *n*-Nonan gemäß Reaktion (1) im Hohlraum des ESR-Spektrometers (Varian E 6 oder Varian E-109 E), während der thermischen Reaktion des entsprechenden Zinnhydrids mit α, α' -Azodiisobutyronitril [Reaktion (4)] oder photochemisch mit Di-*tert*-butylperoxid als Radikalerzeuger. Nähere Einzelheiten vgl. vorhergehende Mitteilung^{1b)}. Simulationen der Spektren wurden mit dem Varian-E-900-3-data-aquisition-system durchgeführt.

- 1) 1^{a)} VIII. Mittel.: H.-U. Buschhaus, W. P. Neumann und Th. Apoussidis, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 1190. – 1^{b)} VII. Mittel.: M. Lehnig, H.-U. Buschhaus, W. P. Neumann und Th. Apoussidis, Bull. Soc. Chim. Belg. **89**, 907 (1980). – 1^{c)} W. P. Neumann, Colloq. Int. C.N.R.S. **278**, 321 (1978). – 1^{d)} H. Hillgärtner, W. P. Neumann, W. Schulten und A. K. Zarkadis, J. Organomet. Chem. **201**, 197 (1980), dort frühere Zitate.
- 2) Vorgetragen beim 3rd International Symposium on Organic Free Radicals, Freiburg i. Br., 2. Sept. 1981; Abstracts S. 204.
- 3) A. F. El-Faragy, Teil der Dissertation, Univ. Dortmund 1981.
- 4) H. Gilman und S. D. Rosenberg, J. Org. Chem. **18**, 1554 (1953).
- 5) W. P. Neumann und K. König, Liebigs Ann. Chem. **677**, 12 (1964).
- 6) M. J. C. Gynane, M. F. Lappert und P. I. Riley, J. Organomet. Chem. **202**, 5 (1980).
- 7) M. Hinrichsen, Wahlpraktikum, Univ. Dortmund 1981.
- 8) W. P. Neumann, R. Sommer und H. Lind, Liebigs Ann. Chem. **668**, 14 (1965).
- 9) H.-U. Buschhaus, M. Lehnig und W. P. Neumann, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 129.
- 10) W. P. Neumann und M. Schriewer, Tetrahedron Lett. **1980**, 3273.
- 11) B. Mayer und W. P. Neumann, Tetrahedron Lett. **1980**, 4887.
- 12) P. Bleckmann und H. Maly, Privatmitteilung, Univ. Dortmund 1981.
- 13) 13^{a)} K. Schreiner und A. Berndt, Angew. Chem. **87**, 285 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 366 (1975). – 13^{b)} M. Ziebarth und W. P. Neumann, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1765.
- 14) G. Gaze, B. C. Gilbert und M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1978**, 235.
- 15) A. Stern und E. I. Becker, J. Org. Chem. **29**, 3221 (1964).
- 16) H. Morris, W. Byerly und P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1727 (1942).
- 17) L. I. Smith und C. L. Moyle, J. Am. Chem. Soc. **55**, 1676 (1933).
- 18) L. I. Smith und J. Nichols, J. Org. Chem. **6**, 489 (1941).
- 19) H. E. Zimmerman und A. Zweig, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1196 (1961).
- 20) E. Grovenstein jr., A. B. Gottingham und L. T. Gelbaum, J. Org. Chem. **43**, 17 (1978).

[109/82]