

## ORGANOZINNVERBINDUNGEN

### XXVIII \*. $S_H2-\gamma$ -REAKTIONEN AN 3-STANNYL-CYCLOPENTEN MITTELS STANNYL-, PHENYL- UND *t*-BUTYL-RADIKALEN

U. SCHRÖER \*\* und W.P. NEUMANN \*

*Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund, D 46 Dortmund 50, Postfach 50 05 00 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. August 1975)

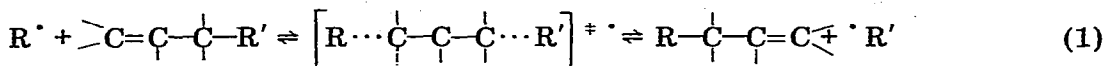
#### Summary

Free radical hydrostannation of cyclopentadiene with  $Bu_3SnH$  yields 3-tributylstannyl cyclopentene (III), without any byproducts. Stannyl radicals add to C(1), as shown by means of deuterated products, the allylic stannyl substituent acting as leaving group ( $S_H2-\gamma$ -mechanism). Ph and *t*-Bu radicals react by an analogous way, however, the abstraction of H from C(3), forming cyclopentadiene, predominates. For Me radicals, this is the only reaction.  $^{13}C$  NMR data of III and its deuterio analogues are given.

#### Zusammenfassung

3-Tributylstannyl-cyclopenten (III) entsteht ohne Nebenprodukte durch radikalische Hydrostannierung von Cyclopentadien mit  $Bu_3SnH$ . Stannylradikale addieren sich, wie mittels deuterierter Produkte bewiesen, an C(1) unter Austritt des allylständigen Stannylrestes ( $S_H2-\gamma$ -Mechanismus). Ph- und *t*-Bu-Radikale reagieren analog, jedoch überwiegt hier die H-Abstraktion an C(3), es entsteht Cyclopentadien. Mit Me-Radikalen ist dies die alleinige Reaktion.  $^{13}C$ -NMR-Daten von III und Deuteroanalogen werden angegeben.

Über  $S_H2-\gamma$ -Reaktionen am Allylsystem der allgemeinen Gl. 1 ist bisher wenig bekannt, wengleich auch einige Allyl-Verdrängungsreaktionen [3a] hier einzuordnen sein dürften:



\* Für XXVII. Mitteilung, siehe Lit. [1].

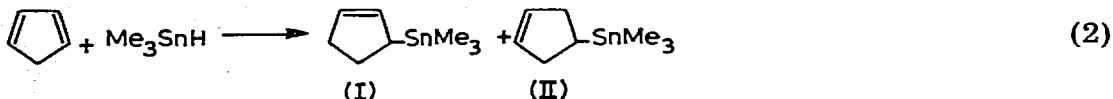
\*\* Teil der Dissertation, siehe Lit. [2].

Gut untersuchte Beispiele mit  $R = R' = R_3\text{Sn}$  liegen vor [3b], ebenso solche am Azaanalogen, dem Triazenylsystem [3c].

Im folgenden wird der Angriff von Stannyl- und Alkylradikalen an solchen Allylsystemen untersucht, die Teil des Cyclopentenyl- oder Cyclopentadienyl-Restes sind.

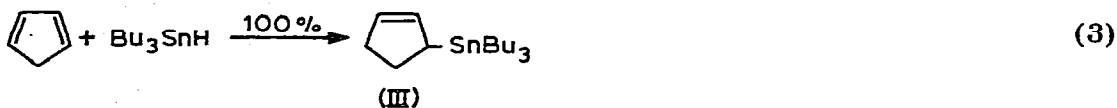
### A. Darstellung von Cyclopentenylzinnverbindungen und deren Verhalten gegenüber Stannylradikalen

Das Cyclopentenylzinnssystem ist durch Hydrostannierung von Cyclopentadien leicht zugänglich [4] (s. Gl. 2). Mit Trimethylzinnhydrid entsteht I, daneben jedoch II, das sich nicht von I abtrennen liess.



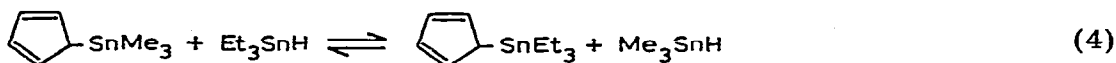
Jodtitration [4a] erfasst nur I und zeigt bei Reaktionsdurchführung ohne zusätzliche Radikalbildner 78% davon an (vgl. hierzu [4b]).

Offenbar begünstigen grössere Alkylreste am Zinn die 1,4-Addition [4a]. Übereinstimmend damit zeigte sich die nichtebene Einstellung des 3-Tributylstannyl-cyclopentenyl-radikals [5]. Dies berechtigte uns nun zu der Hoffnung, mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  ausschliesslich 3-Tributylstannyl-cyclopenten (III) zu erhalten. Dies trifft zu, wie die Jodtitration erwies:



Hierfür ist lediglich die nichtebene Einstellung des Cyclopentenylradikals verantwortlich, denn mit Cyclohexadien-1,3 wird neben 1,4-Addukt wieder 1,2-Addukt gebildet [4a]. Dies bestätigten wir auch mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ .

Zunächst war zu klären, ob bei III ein Austausch der Stannylgruppen stattfindet, wie wir ihn bei Cyclopentadienylzinnverbindungen fanden (Gl. 4).



$$K = \frac{[\text{Me}_3\text{SnH}][\text{Et}_3\text{SnCp}]}{[\text{Me}_3\text{SnCp}][\text{Et}_3\text{SnH}]} = 0.886 \quad (37^\circ\text{C, mittels NMR})$$

(Cp = Cyclopentadienyl)

Daraus folgt:  $\Delta G = 75 \text{ cal mol}^{-1}$ .

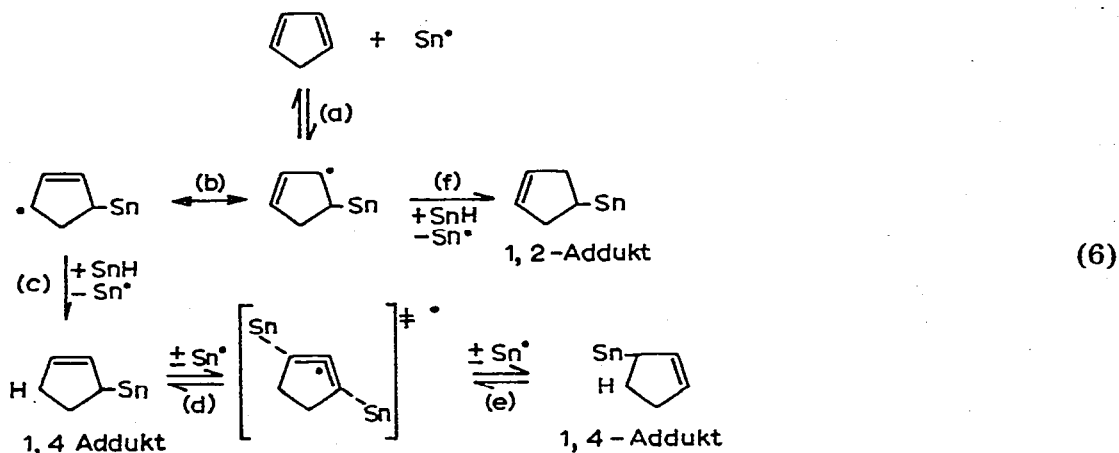
Aus dem Gemisch lässt sich  $\text{Me}_3\text{SnH}$  abdestillieren,  $\text{Et}_3\text{SnCp}$  bleibt zurück. Hydrochinon und Galvinoxyl verhindern den Austausch nicht. Ein analoger spontaner Austausch wurde an III bis zur Siedetemperatur von  $\text{Me}_3\text{SnH}$  nicht vermerkt.

Der Radikalbildner Azo-bis-isobuttersäurenitril bewirkt jedoch ein Gleichgewicht 5:

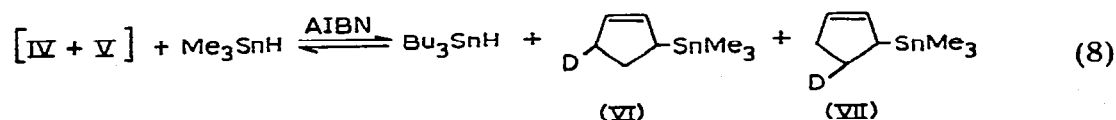
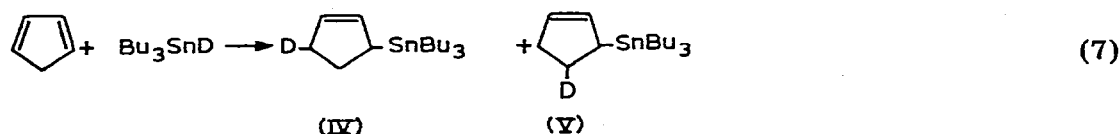


Es wurde reines (allylständiges) 3-Trimethylstannyl-cyclopenten I gewonnen. Der radikalische Charakter der Reaktion ist erwiesen. Der Rückstand, der noch III enthielt, wurde erneut zur gleichen Reaktion verwandt.

Der Reaktionsmechanismus lässt sich nun in Teilschritten beschreiben (Gl. 6). Die beiden möglichen 1,4-Addukte sind bei Hydrostannierung identisch.



Demnach müsste eine Deuterostannierung unterschiedliche 1,4-Addukte erbringen, IV bzw. V. Gemäss Gl. 7 erhielten wir rein allylständiges, monodeuteriertes Tributylstannyl-cyclopenten. Drastische Intensitätsunterschiede im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigen, dass tatsächlich sowohl C(4) wie auch C(5) deuteriert sind. Damit ist das Vorliegen von Gleichgewichten d und e in Gl. 6, wie sie bei offenkettigen Allylsystemen schon bekannt waren [3b], auch für das Cyclopentenylsystem bewiesen. Die Deuterierung hat nur geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Atome (s. Tabelle 1). Auch IV und V reagieren mit  $\text{Me}_3\text{SnH}$ .



Allerdings folgt hieraus auch, dass spezifisch allylständig deuterierte Verbindungen, z.B. IV, nicht durch radikalische Deuterostannierung zugänglich sind.

Die 4-Stannylverbindung IX, aus VIII erhältlich, reagiert nicht analog zu III (s. Gl. 9):

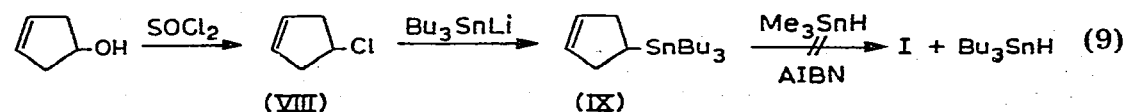


TABELLE 1

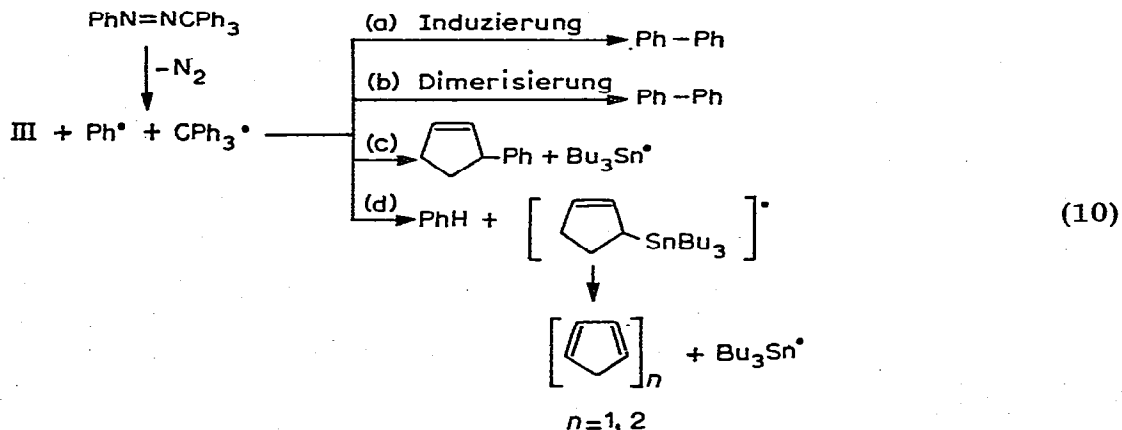
CHEMISCHE VERSCHIEBUNG (ppm) DER  $^{13}\text{C}$ -ATOME IN III, [IV + V] UND [VI + VIII]C(1) bis C(5): Ringatome,  $\text{C}_\alpha$  bis  $\text{C}_\delta$ : Atome der Methyl- bzw. Butylreste

	III	[IV + V]	[VI + VIII]
C(1)	135.3	135.3	134.9
C(2)	124.5	124.5	124.9
C(3)	32.30	32.23	32.62
C(4)	28.85	28.72	27.76
C(5)	32.88	32.82	32.83
$\text{C}_\alpha$	9.229	9.229	-10.79
$\text{C}_\beta$	29.63	29.63	
$\text{C}_\gamma$	27.75	27.75	
$\text{C}_\delta$	13.77	13.77	
$J(\text{Sn}-^{13}\text{C})$	12.54/13.13	12.54/13.13	12.88/13.52

Die allylständige  $\text{R}_3\text{Sn}$ -Gruppe ist also als günstige Abgangsgruppe für das Zustandekommen eines radikalischen Angriffs an der  $\text{C}=\text{C}$ -Gruppe mit  $\text{S}_\text{H}2$ - $\gamma$ -Mechanismus nötig.

### B. Verhalten von 3-Tributylstannyl-cyclopenten III beim Angriff von Kohlenstoffradikalen

Phenylradikale als Eintrittsgruppe sollten eine stark exotherme  $\text{S}_\text{H}2$ - $\gamma$ -Reaktion ermöglichen. Die Thermolyse von Phenylazotriphenylmethan gewährt deren Darstellung im erwünschten Temperaturbereich. Die Folgeprodukte der Umsetzung nach Gl. 10 wurden mittels GC, DC sowie Kopplung GC-MS identifiziert. Einen Tag nach Ablauf des Versuchs konnten ESR-spektroskopisch Tritylradikale in grosser Menge nachgewiesen werden. Die Verfolgung der Stickstoffabspaltung ergab, dass der Spontanzerfall der Azoverbindung nicht beschleunigt wird, die Induzierung a tritt also nicht auf.



Im Lösungsmittel läuft der Spontanzerfall [9] mit Rekombination der Phenylradikale (b) zu 29% ab. Dementsprechend konnten auch 29% III zurück-

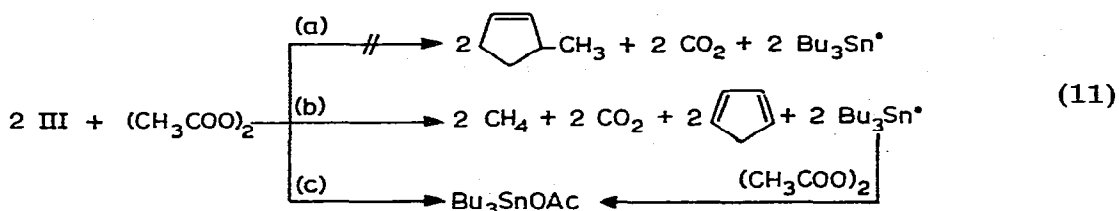
gewonnen werden. Zu 59% läuft die Abstraktion eines wahrscheinlich allylständigen H-Atoms ab (d) (wie das Entstehen von 59% Cyclopentadien bzw. seinem Dimeren zeigt) und lediglich zu 12% entsteht das nach einer  $S_H2-\gamma$ -Reaktion zu erwartende 3-Phenylcyclopenten (c).

Um den Anteil an Diphenyl klein zu halten, wurde die Umsetzung mit III im Überschuss erneut durchgeführt. Bestätigend läuft auch hier die Abstraktion d als Hauptreaktion ab. Wie erwünscht, steigt jedoch der Anteil der  $S_H2-\gamma$ -Reaktion c auf 23% zu Ungunsten der Dimerisierung b.

Bei c stehen der Spaltung der Allylzinnbindung mit  $37-40 \text{ kcal mol}^{-1}$  [7]  $77 \text{ kcal mol}^{-1}$  für die Bildung von 3-Phenyl-cyclopenten [8] gegenüber. Dagegen entsteht nach d ein Energiegewinn von  $103 \text{ kcal mol}^{-1}$  bei der Phenyl-H-Bildung [8], wobei gleichzeitig  $85 \text{ kcal mol}^{-1}$  zur C-H-Spaltung in III benötigt werden. c ist also mit ca.  $37 \text{ kcal mol}^{-1}$  exotherm, d nur mit ca. 18. Dass trotzdem d bevorzugt ist, muss also kinetischen Ursache haben. Siehe hierzu Teil C.

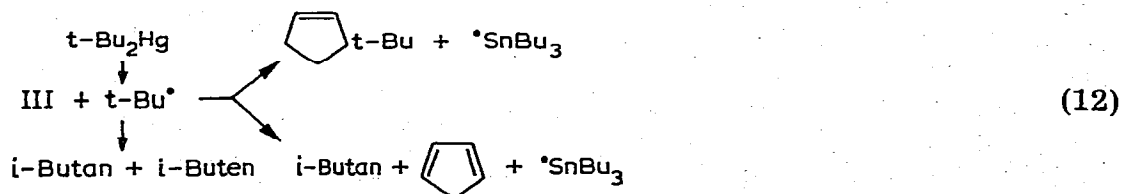
Dass Phenylcyclopenten nicht etwa aus Phenylradikalen und Cyclopentadien entstanden ist, wurde gesondert gezeigt, indem Phenylazotriphenylmethan mit Cyclopentadien und Dicyclopentadien in Cumol (als Radikalfänger) kein 3-Phenylcyclopenten ergibt.

Als weiteres reaktives Radikal wurde das Methylradikal, aus Diacetylperoxid erhältlich, verwandt (Gl. 11).



Das nach einer  $S_H2-\gamma$ -Reaktion zu erwartende 3-Methylcyclopenten wird nicht gebildet (a). Aus III wird jedoch Cyclopentadien freigesetzt (b); ausserdem entstehen  $\text{CH}_4$  und Folgeprodukte des Stannylradikals (Distannan, rote Polystannane). Die  $S_H2-\gamma$ -Reaktion der Methylradikale a läuft in diesem Fall also überhaupt nicht mehr ab. Übereinstimmend damit finden sich grosse Mengen Tributylzinnacetat, das nur durch Angriff der Stannylradikale am Diacetylperoxid auftreten kann (c). Die Spur an  $\text{Bu}_3\text{SnMe}$  dürfte durch Rekombination eines Methyl- mit einem  $\text{Bu}_3\text{Sn}$ -Radikal oder Angriff eines Methylradikals am Distannan entstanden sein.

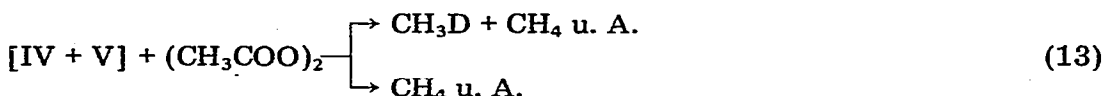
Des weiteren sollte ein sterisch gehindertes Alkylradikal (t-Butyl) eingesetzt werden. Zwar zeigt III mit Schwarzlicht ( $\lambda_{\text{max}} 360 \text{ nm}$ ) Zersetzungen, aber nicht bei Bestrahlung mit der Tageslichtlampe. Als Radikalspender wurde t-Bu<sub>2</sub>Hg ausgewählt, ohne weitere Lösungsmittel in III gelöst und mit Tageslicht bestrahlt (Gl. 12).



Nach Identifizierung von 3-t-Butylcyclopenten [10a] (12.5% bezogen, wie auch die nächsten Angaben, auf eingesetztes t-Bu<sub>2</sub>Hg) und t-Butyl-tri-n-butylzinn [10b], dessen Bildung in einer Menge von 1.25% weniger auf Rekombination von Radikalen, denn auf den Angriff eines t-Butylradikals auf vorher gebildetes Distannan zurückzuführen sein dürfte, anhand authentischer Präparate wurde klar, dass die H-Abstraktion aus dem Cyclopentenylrest unter Freisetzung von Stannylradi-kalen und Cyclopentadien mit 36.25% auch hier bevorzugt ist. Die Menge an i-Butan wurde lediglich im Gasraum bestimmt (>20%). Metallisches Hg wurde zu 50% gefunden.

### C. Einsatz von deuteriertem Tributylstannyl-cyclopenten und Bu<sub>3</sub>SnD zur Klärung des Angriffsortes

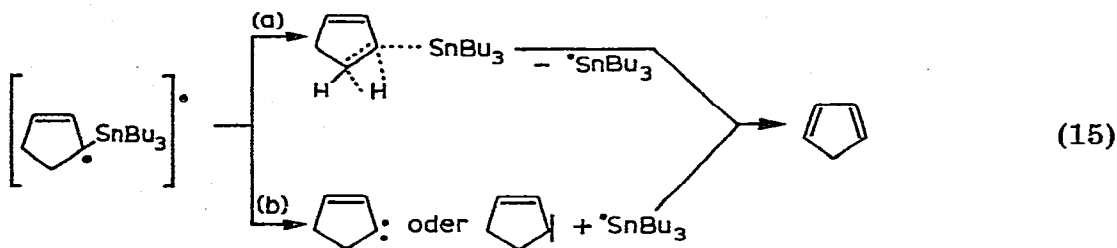
Für die H-Abstraktion aus III in Gl. 10-12 kommen nur allylständige H-Atome in Frage, also die beiden an C(5) und das eine an C(3). Durch Umsatz des Gemisches IV + V mit Diacetylperoxid sollte der genaue Ort der Abstraktion zu klären sein.



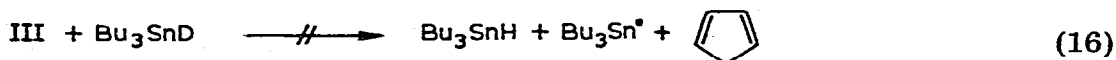
Im entstandenen Gas konnte durch ein auf CH<sub>3</sub>D geeichtes Massenspektrum 5% CH<sub>3</sub>D ausgeschlossen werden. (Erfassungsgrenze ≤5% CH<sub>3</sub>D in CH<sub>4</sub>). Das Eichgas CH<sub>3</sub>D wurde dargestellt nach:



Da ein Isotopeneffekt von 5, bei dem CH<sub>3</sub>D gerade noch erfasst worden wäre, weit oberhalb bisher bekannter Werte [2,11] liegt, muss der Schluss gezogen werden, dass die Abstraktion trotz der sterischen Hinderung ganz bevorzugt an C(3) stattfindet. Das H-Atom an C(3) ist nicht nur allylständig, sondern auch tertiär. Für das zurückbleibende Radikal ist eine Stabilisierung durch simultane oder nachträgliche H-Wanderung beim Stannylaustritt in Erwägung zu ziehen (Gl. 15).



Einsatz von Bu<sub>3</sub>SnD ergab, dass Stannylradi-kale Wasserstoff aus der Allylstellung nicht abstrahieren können.



In Anwesenheit eines Radikalbildners wird bei 80°C kein Bu<sub>3</sub>SnH gebildet. Ge-

ringe Mengen  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  zeigen, dass Stannylnradikale vorhanden waren. Damit ist klar, warum Stannylnradikale III nicht fragmentieren; die hohe Ausbeute bei der Umsetzung von Cyclopentenylzinnverbindungen mit Stannylnradikalen wird verständlich, da nur die Möglichkeit der  $S_{\text{H}}2\text{-}\gamma$ -Reaktion besteht und keine begünstigten Nebenreaktionen möglich sind. Ausserdem lässt sich die maximale Dissoziationsenergie der SnH-Bindung  $D(\text{Sn-H}) \ll D(\text{Allyl-H})$  zu  $\ll 80 \text{ kcal mol}^{-1}$  abgrenzen.

### Beschreibung der Versuche

Luft und Feuchtigkeit wurden durch eine Argonatmosphäre, über Oxisorb © gereinigt, ausgeschlossen. Hg-Bestimmungen wurden gravimetrisch ausgeführt. Zinnhydride und  $\text{CpSnMe}_3$  wurden nach Literatur [7,12] dargestellt, Zinndeuteride nach verbesserten Vorschriften [13].  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden auf dem Bruker-Gerät HFX 90 aufgenommen; die Daten sind in  $\delta$  (ppm) angegeben, Eichung gegen internes TMS. Analysendaten der erstmals dargestellten Verbindungen (s. Tabelle 4). Für die Photolyse diente die Philips Tageslichtlampe HPL 125 N. Jodtitration gemäss [4a]. Fehlergrenze  $<1\%$ .

#### *Darstellung von III gemäss Gl. 3*

3.5 ml Cyclopentadien-1,3 (50 mmol) und 6.5 ml  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  (25 mmol) wurden im Druckgefäss 8.5 h auf  $175^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei trat Volumenverminderung um ca. 10% auf; Fraktionierung erbrachte ein immer noch mit  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  verunreinigtes, präparative GC jedoch ein reines Präparat (2 m SE 30,  $240^\circ\text{C}$ ). Ausbeute ca. 75%, bezogen auf  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ .

#### *Umsetzung von Cyclohexadien-1,3 mit $\text{Bu}_3\text{SnH}$*

0.628 g Cyclohexadien (0.75 ml; 7.84 mmol) und 2.28 g  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  (2.07 ml; 7.84 mmol) wurden wie vorstehend behandelt. Das Produkt der Hydrostannierung zeigte Sdp.  $81\text{-}3^\circ\text{C}/2 \times 10^{-3}$  Torr. Die Jodtitration erbrachte 69.7% 3-Tributylstannyl-cyclohexen und 30.3% 4-Tributylstannyl-cyclohexen. Das rektifizierte Produkt war gaschromatographisch rein (2 m SE 30,  $200^\circ\text{C}$ ; 2 m Emulphor  $180^\circ\text{C}$ ).

#### *Austauschreaktion gemäss Gl. 4*

Beim Zusammengeben äquimolarer Mengen  $\text{CpSnMe}_3$  und  $\text{Et}_3\text{SnH}$  bildet sich sofort ein temperaturabhängiges Gleichgewicht aus. Ohne Lösungsmittel bildet  $-25^\circ\text{C}$  die untere Erfassungsgrenze, da dann die Mischung fest wird. Quantitative Aussagen wurden mittels der getrennt erscheinenden Cp- und Hydrid-NMR-Banden aller vier Produkte gewonnen.

Beim Erhitzen dieses Gemisches in Cyclohexan (5 mol% AIBN) entstehen Cyclopentadien,  $\text{Et}_6\text{Sn}_2$ ,  $\text{Et}_3\text{SnSnMe}_3$  und  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  (GC, 100 m Apiezon L,  $200^\circ\text{C}$ ).

#### *III und $\text{Me}_3\text{SnH}$*

1.64 ml III und 0.62 ml  $\text{Me}_3\text{SnH}$  (je 5 mmol) zeigen beim Zusammengeben bei ca.  $20^\circ\text{C}$  keinen H-Cyclopentenyl-Austausch (IR). Zur Trennung von  $\text{Me}_3\text{Sn-H}$ -Hydridbande und evtl. entstandener  $\text{Bu}_3\text{Sn-H}$ -Hydridbande wurde eine ali-

TABELLE 2  
STOFFBILANZ DER GL. 10

Eingesetzt		Erhalten					
III	PhN=NCPH <sub>3</sub>	Ph-Ph	Cp <sup>a</sup>	X	Bu <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ph-H
2.31 mmol in Toluollösung	2.31	0.34	1.36	0.28	nicht quantit. bestimmt jedoch	2.15	1.36
Bu <sub>3</sub> SnPh [10b] konnte zu <0.1 mmol nachgewiesen werden			59%	12%		92%	59%
4.58 mmol auch hier wurde	2.29	0.25	1.30	0.53	in grosser Menge vor- handen	2.10	1.19
Bu <sub>3</sub> SnPh nach- gewiesen		22%	56%	23%		92%	52%

<sup>a</sup>Dicyclopentadien wurde auf monomeres Cp umgerechnet und summiert.

quote Menge in Cyclohexan gelöst. Auch nach 4 h bei 65°C bildete sich I nicht (GC, 50 m PPG 100°C; 1 m SE 30-Glas, 70°C).

#### III und Me<sub>3</sub>SnH mit AIBN gemäss Gl. 5

4.9 ml III und 1.85 ml Me<sub>3</sub>SnH (je 15 mmol) wurden mit 81 mg AIBN (3.9 mol%) 4 h auf 65°C erhitzt. Ein Gemisch von Me<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub> und I destillierte bei 67-74°C/16 Torr über. Ausbeute an I etwas über 50% (nach präparativer GC). Bei der Destillation konnte sich das Gleichgewicht auf Grund von AIBN-Resten leicht verschieben. II ist abwesend (Jodtitration).

#### Darstellung von IV und V gemäss Gl. 7

Die Darstellung geschah wie bei III. Der Deuterierungsgrad des Bu<sub>3</sub>SnD war ≥ 99% (MS, mittels simulierter Isotopengatter [14]).

#### Darstellung von VI neben VII gemäss Gl. 8

Die Reaktion wurde wie bei III durchgeführt. Die Deuterierung zeigte sich bei deuteriumtragenden Fragmenten durch Erhöhung einer Masseneinheit beim Vergleich mit I (siehe dazu Tab. 4, MS). <sup>13</sup>C-NMR-Daten siehe Tab. 1.

#### Darstellung von VIII gemäss Gl. 9

10.6 g Cyclopentenol-4 [15] wurden unter Eiskühlung mit 15.05 g SOCl<sub>2</sub>

TABELLE 3  
PRODUKTE UND EINSÄTZE DER UMSETZUNG GEMÄSS GL. 11

Eingesetzt		Gefunden					
(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	III	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	Bu <sub>3</sub> SnOAc	HOAc <sup>a</sup>	Bu <sub>3</sub> SnMe	EtH
5 mmol	—	5.5	4.87	—	0.77	—	0.14
in 4 ml Cyclohexan							
5 mmol	10	1.93	1.66	4.2 titr.	—	Spur	Spur

<sup>a</sup>OAc = CH<sub>3</sub>COO.



(je 126 mmol) versetzt und 1 h bei 50°C gerührt. Das Produkt wurde sofort über eine 40 cm-Drehband-Kolonnen destilliert, wobei die Vorlage mit Eis-NaCl gekühlt wurde. Ausbeute 6.82 g, 53.2%. Die Probe war rein (GC, 50 m PPG, 50°C; 50 m SE 30, 50°C).

#### *Darstellung von IX*

55 mmol  $\text{Bu}_3\text{SnLi}$ -Lösung (titrimetrisch) [7] in THF wurden bei 0°C mit 5.6 g VIII (55 mmol) versetzt und auf 20°C erwärmt. Nach 30 min Rückfluss und Zentrifugieren wurde destilliert. (Daten in der Tabelle). Jodlösung wurde nicht entfärbt.

#### *IX und $\text{Me}_3\text{SnH}$*

2.38 g IX ergaben mit 1.09 g  $\text{Me}_3\text{SnH}$  (je 6.6 mmol) und ca. 32 mg AIBN (~3 mol%) nach 4 h bei 65°C kein I (GC).

#### *III und $\text{Ph}^\bullet$ gemäss Gl. 10*

Eingesetzte Mengen und erfasste Produkte sind tabellarisch erfasst (Mittelwerte aus 3 Ansätzen). 3-Phenylcyclopenten X wurde anhand eines Literaturpräparats [16] identifiziert. Die Toluolmenge betrug 5 ml; die Temperatur 80°C. Nach Abspaltung des  $\text{N}_2$  wurden die Produkte identifiziert und bestimmt (GC, 2 m SE 30, 100°C). Zur Auflösung der intensiven ESR-Signale wurden 0.5  $\mu\text{l}$  der Lösung in 20 ml Benzol gelöst.

#### *Cyclopentadien und $\text{Ph}^\bullet$*

Eine Mischung von 2 ml Cumol, 0.5 ml Cyclopentadien und 0.5 ml Dicyclopentadien ergaben unter den Bedingungen des vorigen Versuches kein X (GC, 2 m, SE 30, 100°C).

#### *III und $(\text{CH}_3\text{COO})_2$ gemäss Gl. 11*

Das vorgelegte feste Diacetylperoxid wurde in den angegebenen Mengen Cyclohexan bzw. III gelöst und 16 h auf 60°C erwärmt. Die in Hg-Büretten aufgefangenen Gase wurden mittels GC vermessen.  $\text{Bu}_3\text{SnOAc}$  wurde als Vergleichspräparat aus  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  und HOAc dargestellt; es wurde mit eingestellter KOH titrimetrisch bestimmt.

#### *III und $t\text{-Bu}^\bullet$ gemäss Gl. 12*

4 mmol  $t\text{-Bu}_2\text{Hg}$  wurden in 2.62 ml (8 mmol) III gelöst und 15 h bestrahlt. Mit GC wurden 2.97 mmol *i*-Butan und *i*-Buten im Verhältnis 10:3, 1 mmol 3-*t*-Butyl-cyclopenten (authentisches Präparat nach Lit. [10a]) und 2.90 mmol Cyclopentadien (Dimeres wurde auf das Monomere umgerechnet und addiert) nachgewiesen. Das ausgefallene Hg ergab 2 mmol. Mittels der Kopplung GC-MS konnte gezeigt werden, dass ausser wenig  $t\text{-Bu}_2\text{Hg}$  eine weitere, nicht identifizierbare Quecksilberverbindung, ca. 10%, vorlag.  $t\text{-BuSnBu}_3$  (0.2 mmol) wurde mittels Vergleichspräparat [10b] gaschromatographisch über 3 verschiedene Säulen identifiziert und bestimmt. Auch  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  war in grossen Mengen anwesend.

#### *IV und V und $(\text{CH}_3\text{COO})_2$ gemäss Gl. 13*

Durchführung analog wie bei III. Mischen von  $\text{CH}_4$  mit  $\text{CH}_3\text{D}$  stellte die Mindest erfassungsgrenze von 5%  $\text{CH}_3\text{D}$  in  $\text{CH}_4$  sicher (MS).

TABELLE 4  
ANALYSENDATEN DER HERGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Verbindung	Bruttof.	Mol.-Gew.	C gef. (ber.)	H gef. (ber.)	Sdp. (°C/Torr)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ (g cm <sup>-3</sup> )	MS (70 eV) (m/e)	Sonstiges
I	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> Sn	230.91	41.72 (41.61)	6.97 (6.94)	54-55/12	1.5024	1.271	M <sup>+</sup> 292 (6) Me <sub>3</sub> Sn <sup>+</sup> 165 (100) M-Me <sub>3</sub> Sn <sup>+</sup> 67 (52) M-Me <sub>3</sub> <sup>+</sup> 185 (6)	IR-Unterscheidung I, II durch Bande 675 cm <sup>-1</sup> .
III	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> Sn	357.15	57.00 (57.17)	9.68 (9.58)	110-113/5 × 10 <sup>-3</sup>	1.5180	1.088	M <sup>+</sup> 358 (0.1) M-Bu <sup>+</sup> 301 (2) BuSn <sup>+</sup> 177 (100)	UV λ <sub>max</sub> 220 nm ε 19000 10 <sup>-3</sup> M (n-Hexan)
(IV + V)	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> DSn	358.16			107-109/2 × 10 <sup>-3</sup>	1.5208	1.096	M-Bu <sup>+</sup> 302 (2) BuSn <sup>+</sup> 177 (100) M-Me <sub>3</sub> Sn <sup>+</sup> 68 (88)	
IX	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> Sn	357.15	57.03 (57.17)	9.51 (9.58)	106-109/2 × 10 <sup>-3</sup>	1.5123	1.094	M-Bu <sup>+</sup> 301 (8) BuSn <sup>+</sup> 177 (100)	IR charakterist. Intens. unt. zu III - 1150, 900, 530 cm <sup>-1</sup>
VIII	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> Cl	101.57	58.22 (58.55)	6.94 (6.89)	92	1.4397			IR Valenzschwingung C-Cl bei 740 cm <sup>-1</sup>

**Darstellung von  $CH_3D$  gemäss Gl. 14**

0.66 ml  $Bu_3SnD$  und 0.156 ml MeJ (je 2.5 mmol) ergeben kurz nach dem Zusammengeben ohne Lösungsmittel bei 20°C die theoretische Menge  $CH_3D$ .

**III +  $Bu_3SnD$  gemäss Gl. 16**

Weder beim Stehenlassen noch beim 4 stdg. Erhitzen auf 80°C zeigten 0.82 ml III und 0.66 ml  $Bu_3SnD$  (je 2.5 mmol) die IR-Bande des  $Bu_3SnH$ . Auch nach Zugabe von 50 mg AIBN und erneutem 4 stdg. Erhitzen auf 80°C entsteht kein  $Bu_3SnH$ , wohl aber eine Spur  $Bu_6Sn_2$  (GC).

**Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg für eine Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für wertvolle Chemikalien, der Schering AG für Organozinnverbindungen.

**Literatur**

- 1 U. Schröer, H.-J. Albert und W.P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 291.
- 2 U. Schröer, Dissertation Universität Dortmund, 1975.
- 3 (a) R.K. Freidlina, *Adv. Free Radical Chem.*, 1 (1965) 211; (b) H.-J. Albert, W.P. Neumann und H.-P. Ritter, *Liebigs Ann. Chem.*, 737 (1970) 152; (c) J. Hollaender, W.P. Neumann und G. Alester, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1540.
- 4 (a) W.P. Neumann und R. Sommer, *Liebigs Ann. Chem.*, 701 (1967) 28; (b) R.H. Fish, H.G. Kuivila und J.J. Tyminski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5861.
- 5 T. Kawamura und J.K. Kochi, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) C8; 47 (1973) 79.
- 6 W.P. Neumann, H.-J. Albert und W. Kaiser, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 2041.
- 7 W.P. Neumann, *Die Organische Chemie des Zinns*, Verl. Enke, Stuttgart, 1967; *The Organic Chemistry of Tin*, Verl. Wiley, London, 1970.
- 8 S.W. Benson, *J. Chem. Educ.*, 42 (1965) 502; *Chem. Rev.*, 69 (1969) 279.
- 9 H. Wieland, E. Popper und H. Seefried, *Chem. Ber.*, 55 (1922) 1816; s. dazu H. Zollinger, *Azo- and Diazochem.*, Verl. Interscience, New York, 1961.
- 10 (a) G. Crane, C.E. Board und A.L. Henne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67 (1945) 1237; (b) A.K. Sawyer, *Organotin Comp.*, Bd. III, Verl. Dekker, New York, 1972.
- 11 (a) H.R. Schütte, *Radioakt. Isotope i.d. Org. Chem. und Biochem.*, Verl. VEB, Berlin 1966; (b) H. Simon und D. Palm, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 993.
- 12 H.P. Fritz, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 323.
- 13 H.-J. Albert, Privatmitteilung.
- 14 Programm "Isotop": H.P. Ritter und W.P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 199.
- 15 P. Radlick und W. Rosin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3461; dort weitere Literatur.
- 16 J. von Braun und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, 60 (1927) 2555.