

## ÜBER STERISCH GEHINDERTE FREIE RADIKALE

### X\*. ZUR DARSTELLUNG VON GEMISCHT ALKYLIERTEN ZINNVERBINDUNGEN $\text{Me}_2\text{RSnX}$ UND $\text{MeR}_2\text{SnX}$ , R = NEOPENTYL, 1-METHYL-CYCLOHEXYL, X = Me, Cl, H

AHMED F. EL-FARARGY \*\* und WILHELM P. NEUMANN \*

*Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund, Otto-Hahn-Str., D-4600 Dortmund 50 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 1. Juni 1983)

#### Summary

A number of the compounds  $\text{Me}_2\text{RSnX}$  and  $\text{MeR}_2\text{SnX}$  (R = neopentyl, 1-methylcyclohexyl; X = Me, Cl, H) has been prepared for the first time. Generally, replacement of Me in a higher methylated precursor against Cl in polar medium by  $\text{HgCl}_2$  has been shown to be the best way to obtain the halides mentioned. The hydrides are used for ESR measurements of the corresponding stannyl radicals.

#### Zusammenfassung

Eine Anzahl der Verbindungen  $\text{Me}_2\text{RSnX}$  und  $\text{MeR}_2\text{SnX}$  (R = Neopentyl, 1-Methyl-cyclohexyl; X = Me, Cl, H) wurde erstmals erhalten. Allgemein erwies sich der Ersatz einer Methylgruppe in einer höher methylierten Vorstufe durch Cl mittels  $\text{HgCl}_2$  in polarem Medium als bester Weg zu den genannten Halogeniden. Die Hydride wurden für ESR-Messungen der entsprechenden Stannylradikale eingesetzt.

---

Raumfüllende Reste R im Triorganostannylnradikal  $\text{R}_3\text{Sn}^\cdot$  (I) verlangsamen seine Dimerisierung  $k_1$  (Gleichung 1), bis schliesslich, bei noch stärkerer sterischer Hinderung, die Sn-Sn-Bindung im Hexaorganodistannan (II) spontan und reversibel dissoziiert,  $k_{-1}$ :



\* Für IX. Mitteilung s. Lit. 3.

\*\* Teil der Dissertation, s. Lit. 1.

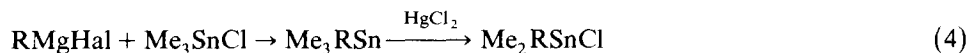
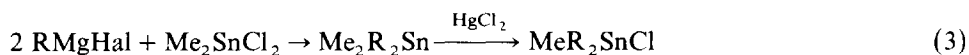
Dies fanden wir erstmalig mit R = Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl), während R = 2,4,6-Triisopropylphenyl schon bei Raumtemperatur zu einem messbaren Gleichgewicht 1 führt. Andererseits haben der Phenyl-, Cyclohexyl- und Adamantylrest hierfür noch keine ausreichende Raumerfüllung, zumindest bis 200°C, wo irreversibler Abbau eintritt [2-4].

So war es von Interesse, durch weitere Beispiele die nötige Raumerfüllung durch R abzusichern und kinetische Studien [4,5] der Gleichung 1 zu ermöglichen. Nachfolgend berichten wir nun über Verbindungen mit 1-Methyl-cyclohexyl- bzw. Neopentyl-Resten. Dabei waren Triorganozinnverbindungen erstmalig darzustellen, auch solche mit gemischten Resten,  $RR'_2SnX$ . Da sich die einstufige Alkylierung, z.B. gemäss Gl. 2, oft als nicht gangbar erwies, da sie Gemische lieferte, mussten



(R = 1-Methyl-cyclohexyl, Neopentyl)

Umwege mit zwischengeschalteten Spaltungen mittels  $HgCl_2$  in polarem Medium [6] gewählt werden, z.B. gemäss Gl. 3 und 4:

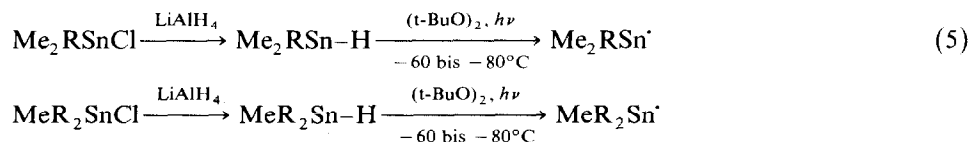


(R = 1-Methyl-cyclohexyl, Neopentyl)

Diese konnten oft selektiv unter ausschliesslicher Abspaltung des kleinsten Restes, eines Methylrestes [3,7], ausgeführt werden. Wir beschränken uns hier beispielhaft auf die Kombinationen Methyl/1-Methyl-cyclohexyl und Methyl/Neopentyl. Einige Versuchsvorschriften sollen dies erläutern.

Unser Ziel war auch das Studium der entsprechenden Radikale [5] und die Herstellung einer Beziehung zu  $Me_3Sn^\cdot$  einerseits und  $R_3Sn^\cdot$  andererseits durch Untersuchung von  $Me_2RSn^\cdot$  und  $MeR_2Sn^\cdot$ .

Hierzu wurden die nach Gl. 3 und 4 erhaltenen Chloride in die Hydride umgewandelt und diese zu den Radikalen (Gl. 5):



Die ESR-Spektroskopie von Stannylnradikalen und die daraus zu ziehenden Schlüsse bezüglich pyramidalem Charakter und Konfigurationsstabilität waren und sind Gegenstand der Diskussion [5,8]. Der Einfluss raumfüllender Reste spielt dabei eine bedeutende Rolle. So interessierte uns nun der Gang von g in der Reihe  $Me_3Sn^\cdot$  -  $Me_2RSn^\cdot$  -  $MeR_2Sn^\cdot$  -  $R_3Sn^\cdot$ , wobei R = Neopentyl als Beispiel dient (Analoge Versuche mit  $Me_2(1\text{-methyl-cyclohexyl})SnH$  und  $Me(1\text{-methyl-cyclohexyl})_2SnH$  bei -60 bis -80°C lieferten kein auswertbares ESR-Signal, wohl wegen zu rascher

Rekombination,  $k_1$  (Gl. 1):

	g-Faktor	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}$ bzw. $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$ (G)
$\text{Me}_3\text{Sn}^{\cdot}$ [9]	2.0163	3.1
$\text{Me}_2(\text{Neopentyl})\text{Sn}^{\cdot}$	2.0169	3.25
$\text{Me}(\text{Neopentyl})_2\text{Sn}^{\cdot}$	2.0177	3.3
$\text{Neopentyl}_3\text{Sn}^{\cdot}$ [3]	2.0170	3.4

Der fortschreitende Ersatz von Methyl durch Neopentyl bedingt aber keine Veränderung der Geometrie am Sn-Atom, somit auch keine merkliche sterische Hinderung, der "out-of-plane-Winkel"  $\Theta$  dürfte in jedem Falle sehr nahe bei  $12^\circ$  liegen [8]. Damit steht im Einklang, dass alle 4 Radikale auch bei  $-80^\circ\text{C}$  sehr schnell dimerisieren, offensichtlich ohne Aktivierungsenergie, und dass auch Erhitzen der entsprechenden Distannane bis  $200^\circ\text{C}$  keine Dissoziation in die Radikale,  $k_{-1}$  in Gl. 1, bewirkt.

## Experimentelles

Bezüglich Einzelheiten der Methodik sei auf frühere Mitteilungen verwiesen [2,3].

### *Methylbis(1-methylcyclohexyl)zinnhydrid*

2.60 g (7.14 mMol) des entsprechenden Chlorids [3] werden in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ /Benzol 1/1 bei  $0^\circ\text{C}$  langsam zu 0.30 g (7.20 mMol)  $\text{LiAlH}_4$  in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  getropft. Nach üblicher Aufarbeitung mit Seignettesalzlösung fraktioniert man. Sdp.  $110^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr, Ausbeute 1.94 g (83%).  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4776$ ,  $\nu(\text{Sn-H})$   $1800\text{ cm}^{-1}$  (sehr stark).

### *Dimethyl-(1-methylcyclohexyl)zinnchlorid*

Aus 1-Methylcyclohexyl-MgBr (titriert) in 225 ml und 22.1 g  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  (je 0.1 Mol) in 200 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  nach 3 h Erhitzen am Rückfluss, üblicher Aufarbeitung [3] und Fraktionierung. Sdp.  $55^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr, Ausbeute 7.3 g (27%). Gef.: C, 38.90; H, 6.64.  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ClSn}$  (281.4) ber.: C, 38.42; H, 6.81%. MS (70 eV): 282 (2%,  $M^+$ ), 247 (10%, ( $M^+ - \text{Cl}$ )), 185 (10%, ( $M^+ - 1\text{-Me-c-Hex}$ )), 97 (100%, 1-Me-c-Hex).

### *Dimethyl-(1-methylcyclohexyl)zinnhydrid*

Aus 0.30 g  $\text{LiAlH}_4$  und 2.0 g des Chlorids (je 7.2 mMol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $0^\circ\text{C}$  nach üblicher Aufarbeitung mit Seignettesalzlösung. Sdp.  $93^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr, Ausbeute 1.5 g (87%). Gef.: C, 42.90; H, 8.30.  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{Sn}$  (247.0) ber.: C, 43.77; H, 8.16%. IR:  $\nu(\text{Sn-H})$   $1820\text{ cm}^{-1}$  (sehr stark).

### *Dimethylbis(neopentyl)zinn*

Aus 17.0 g  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  in 200 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und NeopentylMgCl [10] in 160 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  nach 3 h Sieden und Hydrolyse mit  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$  nach üblicher [3] Aufarbeitung. Sdp.  $98\text{--}101^\circ\text{C}/13$  Torr, Ausbeute 22.0 g (94%). Gef.: C, 48.92; H, 9.15.  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Sn}$  (291.1) ber.: C, 49.52; H 9.70%. MS (70 eV) 277 (17%, ( $M^+ - \text{Me}$ )), 221 (96%,  $M^+ - \text{Neopentyl}$ )).

*Methylbis(neopentyl)zinnchlorid*

Zu 15.1 g (52 mMol)  $\text{Me}_2\text{Neopentyl}_2\text{Sn}$  in 100 ml Aceton tropft man bei  $0^\circ\text{C}$  14.0 g (52 mMol)  $\text{HgCl}_2$  in 100 ml Aceton und rührt dann noch 3 h bei  $20^\circ\text{C}$ , destilliert das Aceton ab und extrahiert das halb feste Gemisch mit 50 ml  $\text{CCl}_4$ , wobei  $\text{MeHgCl}$  zurückbleibt. Nach Abtrennen der flüssigen Phase und Eindampfen wird fraktioniert. Sdp.  $134\text{--}136^\circ\text{C}/12$  Torr, Ausbeute 9.3 g (57%). Gef.: C, 41.88; H, 8.20.  $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{ClSn}$  (311.5) ber.: C, 42.42; H, 8.09%. MS (70 eV): 296 (22%, ( $M^+ - \text{Me}$ )), 241 (11%, ( $M^+ - \text{Neopentyl}$ )).

*Methylbis(neopentyl)zinnhydrid*

Aus je 24 mMol des Chlorids und  $\text{LiAlH}_4$  wie üblich. Sdp.  $100^\circ\text{C}/12$  Torr, Ausbeute 3.20 g (48%),  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4618$ . MS (70 eV): 277 (6%, ( $M^+ - \text{H}$ )), 263 (15%, ( $M^+ - \text{Me}$ )), 221 (6% ( $M^+ - \text{Neopentyl}$ )). IR:  $\nu(\text{Sn-H})$   $1820\text{ cm}^{-1}$  (sehr stark).

*Trimethyl-neopentylzinn*

40.0 g (0.20 Mol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  werden langsam zu 0.38 Mol  $\text{NeopentylMgCl}$ , beide in  $\text{Et}_2\text{O}$ , getropft, 3 h gekocht und wie üblich aufgearbeitet. Sdp.  $59\text{--}60^\circ\text{C}/13$  Torr, Ausbeute 32 g (68%),  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4469$ . Gef.: C, 41.03; H, 8.98.  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Sn}$  (234.9) ber.: C, 40.90; H, 8.58%. MS (70 eV): 221 (32%, ( $M^+ - \text{Me}$ )), 165 (82%,  $\text{Me}_3\text{Sn}^+$ ), 71 (31%,  $\text{Neopentyl}^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$ : 0.1 (s,  $\text{CH}_3$ , 9H), 0.9 (s,  $\text{CH}_2$ , 2H), 1.06 (s,  $\text{Neopentyl-CH}_3$ , 9H).

*Dimethyl-neopentylzinnchlorid*

Aus 27 g  $\text{Me}_3\text{NeopentylSn}$  und 31 g (je 0.12 Mol)  $\text{HgCl}_2$  in je 200 ml Aceton. Sdp.  $40^\circ\text{C}/0.4$  Torr, Ausbeute 22 g (72%),  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4925$ . Gef.: C, 31.98; H, 6.40.  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ClSn}$  (255.4) ber.: C, 32.93; H, 6.71%. MS (70 eV): 241 (28%, ( $M^+ - \text{Me}$ )), 221 (9%, ( $M^+ - \text{Cl}$ )), 185 (42%, ( $M^+ - \text{Neopentyl}$ )), 71 (100%,  $\text{Neopentyl}^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$ : 0.06 (s,  $\text{CH}_3$ , 6H), 0.53 (s,  $\text{Neopentyl-CH}_3$ , 9H), 0.96 (s,  $\text{CH}_2$ , 2H).

*Dimethyl-neopentylzinnhydrid*

Analog wie obenstehend aus je 78 mMol Chlorid und  $\text{LiAlH}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ . Sdp.  $90\text{--}93^\circ\text{C}/12$  Torr, Ausbeute 11 g (58%). IR:  $\nu(\text{Sn-H})$   $1811\text{ cm}^{-1}$  (sehr stark).

**Dank**

A.F. El-Faragy dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst, Bonn-Bad Godesberg, und der Zakazik-Universität, Ägypten, für die Möglichkeit seines Aufenthaltes in Dortmund. Für die Förderung des Vorhabens sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie sehr dankbar.

**Literatur**

- 1 A.F. El-Faragy, Dissertation, Universität Dortmund 1981.
- 2 H.-U. Buschhaus, W.P. Neumann und Th. Apoussidis, Liebigs Ann. Chem., (1981) 1190.
- 3 A.F. El-Faragy, M. Lehnig und W.P. Neumann, Chem. Ber., 115 (1982) 2783.
- 4 Th. Apoussidis, Dissertation, Universität Dortmund 1983.
- 5 M. Lehnig, H.-U. Buschhaus, W.P. Neumann und Th. Apoussidis, Bull. Soc. Chim. Belg., 89 (1980) 907. Dort weitere Literatur.
- 6 Z.M. Manulkin, J. Gen. Chem. (USSR), 16 (1946) 235.

- 7 M.H. Abraham und G.F. Johnston, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 188.
- 8 M. Lehnig, Th. Appoussidis und W.P. Neumann, *Chem. Phys. Letters*, im Druck.
- 9 M. Lehnig und K. Dören, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1981) 331.
- 10 H. Zimmer, I. Hechenbleikner, O.A. Homberg und M. Danzik, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 2632; H.R. Hudson, *J. Chem. Soc. B*, (1968) 664.