

Preliminary communication

ORGANOZINNVERBINDUNGEN

XXX*. ÜBER DAS HEXA-9-PHENANTRYL-CYCLOTRISTANNAN

JIANXI FU** und WILHELM P. NEUMANN*

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

(Eingegangen den 8. Mai 1984)

Summary

Hexa-9-phenanthrylcyclotristannane has been prepared via four different methods all starting from $\text{Phen}_2\text{SnCl}_2$, and in one case via the new $\text{Phen}_2\text{SnH}_2$. A nearly quantitative yield has been obtained by the reaction of $\text{Li}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8$ with excess $\text{Phen}_2\text{SnCl}_2$ at -78°C . A mechanism involving the stannylene Phen_2Sn (or the corresponding stannyleneoid, e.g. $\text{Phen}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Li}$) and its dimer is proposed (Phen = 9-phenanthryl).

Bei Untersuchungen über "Di-9-phenanthryl-zinn" und der Prüfung, ob hier wie beschrieben [1], ein freies Stannylene R_2Sn vorliegt, stiessen wir auf das Hexa-9-phenanthryl-cyclostristannan (I). Es entstand in mässiger Ausbeute und im Gemisch mit Homologen und anderen Verbindungen. Da seinerzeit ein Zinn-Dreiring noch unbekannt und zudem als thermische oder photolytische Quelle für sterisch gehinderte Stannylene interessant war, entschlossen wir uns zur Optimierung der Synthese von I und dessen näherer Untersuchung. Während dieser Arbeiten berichteten allerdings S. Masamune et al. [2] über einen anderen Zinn-Dreiring, das Hexa-2,6-diethylphenyl-cyclotristannan. Die grosse Spannung im Dreiring geht aus den Sn—Sn-Bindungslängen hervor, die mit 2.854—2.870 Å deutlich höher sind als normal (2.78—2.80 Å), was auf sterischer Hinderung durch die stark raumfüllenden Arylreste beruht.

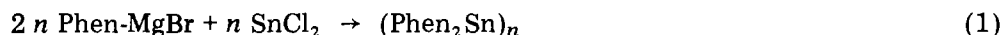
Erprobung von vier verschiedenen Synthesen für I

Die Grignardsynthese (Gl. 1) hatte trotz unserer Versuche zur Optimierung

*Für XXIX. Mitteilung siehe Lit. 1.

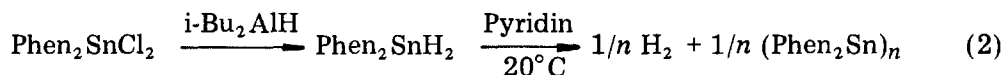
**Stipendiat vom Northwestern College of Agriculture, Wugong, Shaanxi, Volksrepublik China, 1982—1984.

stets komplizierte Gemische geliefert [1], die I enthielten, und verlief im wesentlichen wie folgt:



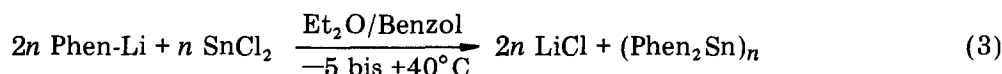
($n = 3, 4, 6, \dots$; Phen = 9-phenanthryl)

So erprobten wir die für die Darstellung anderer peralkylierter [3] oder perarylierter [4] Cyclostannane erfolgreiche basenkatalysierte H_2 -Abspaltung aus dem bisher unbekanntem Dihydrid $\text{Phen}_2\text{SnH}_2$ (Gl. 2).



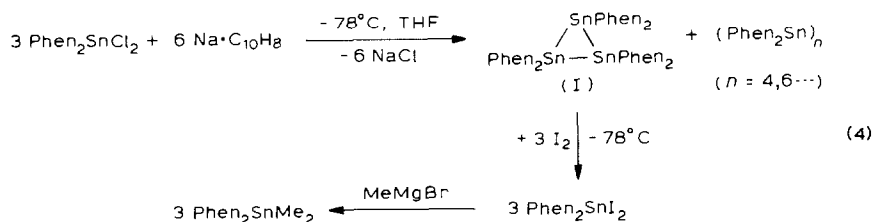
Erst bei 20°C setzte die H_2 -Entwicklung ein und lief bei 35°C rasch, es entstanden komplizierte Gemische mit $n = 3, 4$ und andere Nebenprodukte.

Auch mittels Lithium (Gl. 3) resultierten Gemische, die zwar weniger kompliziert waren als die mittels Grignardverbindung nach Gl. 1 erhaltenen, aber immer noch unbefriedigend:



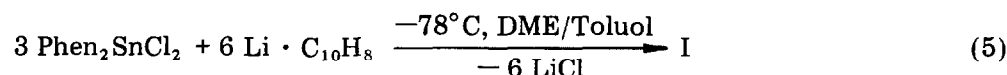
($n = 3, 4, 6, \dots$)

Weit besser verlief der Einsatz von Naphthalinnatrium (Gl. 4), der sich früher schon bei der Gewinnung von Dodecaphenyl-cyclohexastannan [4] und auch perarylierten Cyclogermanen [5] bewährt hat. Arbeiteten wir bei -78°C in THF, so entstand I als Hauptprodukt (Gl. 4).



Die Abtrennung der geringen Nebenprodukte (Kontrolle mittels DC [1]) war allerdings verlustreich. Jedoch konnte I rein isoliert und durch Molekulargewicht, IR-, $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sowie Bausteinanalyse charakterisiert werden. Bei -78°C wurden genau 3 Mole I_2 verbraucht, und es entstand nach Methylierung ausschliesslich $\text{Phen}_2\text{SnMe}_2$.

Am besten bewährte sich aber Naphthalinlithium bei tiefer Temperatur (Gl. 5). Wir fanden nur Spuren an Nebenprodukten (DC) und nahezu quantitativ I als blassgelbes mikrokristallines Pulver, das wie unter (Gl. 4) charakterisiert wurde:



Experimenteller Teil

Bezüglich Methodik und Analytik siehe vorhergehende Mitteilung [1].

Phen₂SnH₂. Zu 3.0 g (5.5 mmol) Phen₂SnCl₂ in 30 ml THF tropft man bei -5°C 1.9 g (13 mmol) i-Bu₂AlH in 20 ml Et₂O und rührt noch 2 h. Nach Hydrolyse und Aufarbeitung erhält man ein fast farbloses Pulver, 1.7 g (65%), Zers. P. 148°C. Gef.: C, 70.35; H, 4.15. C₂₈H₂₀Sn (475.2) ber.: C, 70.78; H, 4.25%, halogenfrei. IR (KBr): 1840, 1890s cm⁻¹ (ν(Sn-H)). Hydridgehalt 98% (H₂-Entwicklung mittels Pyridin).

Umsetzung von Phen₂SnH₂ mit Pyridin-Katalyse nach Gl. 2. Zu 0.40 g (0.84 mmol) Phen₂SnH₂ in 25 ml THF tropft man bei 20°C 10 ml Pyridin und beendet die Gasentwicklung bei 35°C nach 1 h: 18.3 N ml H₂ (97%). Nach Aufarbeitung [1] erhält man 0.29 g (73%) eines blassgelben Pulvers, laut DC neben I u.a. noch viel (Phen₂Sn)₄ und Phen₈Sn₃ enthaltend.

Umsetzung von Phen-Li mit SnCl₂ nach Gl. 3. 5.00 g (26.3 mmol) feinpulverisiertes trockenes SnCl₂ werden portionsweise unter Rühren bei -5°C in die Phen-Li-Lösung aus 10.0 g (38.9 mmol) Phen-Br und 0.30 g (43.5 mg AT) Li-Pulver in 100 ml Et₂O/Benzol 4/1 eingetragen, noch 1 h bei -5°C, dann 1 h bei 40°C gerührt (leichtes Sieden). Nach Aufarbeitung [1] erhält man ein gelbes Pulver, Zers.P. 179–180°C, 1.30 g (14%). Gef.: C, 70.90; H, 3.74. (C₂₈H₁₈Sn)_n (n·473.2) ber.: C, 71.08; H, 3.83%. DC [1] erweist ein Gemisch mit (von Versuch zu Versuch) wechselnden Mengen I, daneben (Phen₂Sn)₄, (Phen₂Sn)₅ (?), Phen₆Sn₂ und andere Produkte.

I aus Phen₂SnCl₂ mit Na·C₁₀H₈ nach Gl. 4. Zu 5.5 g (10 mmol) Phen₂SnCl₂ in 80 ml THF tropft man bei -78°C langsam unter gutem Rühren Na·C₁₀H₈ aus 2.5 g (19.5 mmol) Naphthalin und 0.40 g (17.4 mg-atom) Na in 20 ml THF. Nach üblicher Aufarbeitung [1] fällt man mit Hexan 3.0 g (63%) an halogenfreiem, blassgelbem Rohprodukt, das laut DC hauptsächlich aus I besteht. Mittels Dickschicht-Chromatographie [1] erhält man verlustreich reines I, R_f = 0.64 (Benzol/Hexan 2/1). Es ist mit dem unten beschriebenen identisch. Höhere Reaktionstemperaturen führen zu Gemischen mit viel (Phen₂Sn)₄ etc., jedoch weniger I.

I aus Phen₂SnCl₂ mit Li·C₈H₈ nach Gl. 5. Zu 5.5 g (10 mmol) Phen₂SnCl₂ in 110 ml Toluol/DME 4/7 tropft man bei -78°C langsam Li·C₁₀H₈ aus 2.0 g (15.5 mmol) Naphthalin in 50 ml DME und 0.10 g (14.5 mg-atom) Li-Pulver und rührt noch 1 h bei dieser Temperatur. Nach Aufarbeiten [1] fällt man 3.5 g (74%) fast einheitliches I (halogenfrei). Letzte Verunreinigungen (DC) können (verlustreich) durch fraktionierte Fällung mit Benzol/Hexan 2/1 und 1/1.5 oder Dickschicht-Chromatographie entfernt werden. Zers. P. 229–230°C, R_f = 0.64 (Benzol/Hexan 2/1). Gef.: C, 71.05; H, 3.85. C₄₂H₂₇Sn₃ (1419.5) ber.: C, 71.08; H, 3.83%. Mol-Gew. (dampfdruck-osmometrisch) gef.: 1414. IR: Kein Sn-H, Sn-O; ¹H-NMR (CCl₄); lediglich 6–8.5 ppm (m, H_{ar}), ¹¹⁹Sn-NMR: Zahlreiche Messungen scheiterten, teils wegen Zersetzung, teils wegen zu geringer Löslichkeit. Ebenso blieben Versuche, grössere Kristalle zu erhalten mit dem Ziel der Röntgenstrukturanalyse, ohne Erfolg, so z.B. analog zu Lit. 2, ferner aus Benzol, Toluol, CHCl₃, MeOH, EtOH, Essigester, THF, Et₂O oder Gemischen hieraus. Meistens beobachteten wir währenddessen Zerstückelungen, auch bei Ausschluss von Licht und O₂. Die Bausteinanalyse mit I₂ analog Lit. 1 ergab ausschliesslich Phen₂SnI₂ (DC) und hieraus nur Phen₂SnMe₂.

Dank. Jianxi Fu dankt der Regierung der Volksrepublik China für das Stipendium. Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, sowie dem Fonds der Chemie für Förderung.

Literatur

- 1 W.P. Neumann und J. Fu, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 S. Masamune, L.R. Sita und D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 630.
- 3 W.P. Neumann, J. Pedain und R. Sommer, *Liebigs Ann. Chem.*, 694 (1966) 9.
- 4 W.P. Neumann und K. König, *Liebigs Ann. Chem.*, 677 (1964) 1, 12.
- 5 W.P. Neumann und K. Kühlein, *Tetrahedron Lett.*, (1963) 1541; *Liebigs Ann. Chem.*, 683 (1965) 1.
- 6 W.P. Neumann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 30 (1983) 190 (Übersicht), dort weitere Zitate.
- 7 R. West, M.J. Fink und J. Michl., *Science*, 214 (1981) 1343; dort weitere Zitate.
- 8 S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakomi, F. Bally und J.F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1150.
- 9 S. Masamune, Y. Hanzawa und D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6136.
- 10 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, S.J. Miles und A.J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 480.
- 11 P. Bleckmann, R. Minkwitz, W.P. Neumann, M. Schriewer, M. Thibud und B. Watta, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 2467. ($\text{Me}_2\text{Ge}=\text{GeMe}_2$).
- 12 P.J. Davidson, D.H. Harris und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2268.
- 13 D. Seyferth, D.C. Annarelli und D.P. Duncan, *Organometallics*, 1 (1982) 10.
- 14 V.J. Tortorelli, M. Jones, M. Jun, S. Wu und Z. Li., *Organometallics*, 2 (1983) 6.