

*Journal of Organometallic Chemistry*, 381 (1990) C53–C56  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20555PC

**Preliminary communication**

**Synthese und Transporteigenschaften  
 von 1,1,6,6,11,11-Hexamethyl-1,6,11-tristannacyclopentadecan**

**Klaus Jurkschat \* , Andreas Rühlemann und Alfred Tzschach \*\***

*Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie, Postfach, DDR-4010 Halle /Saale (G.D.R.)  
 (Eingegangen den 7. November 1989)*

**Abstract**

The synthesis of 1,1,6,6,11,11-hexamethyl-1,6,11-tristannacyclopentadecane is reported. Its complexing ability for halide ions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) is discussed and compared with that of the corresponding twelve-membered ring compound.

Nachdem die Wirt-Gast-Chemie von Kationen und neutralen Molekülen in den vergangenen Jahren zu einer hohen Blüte geführt wurde [1–3], ist in jüngster Zeit ein zunehmendes Interesse an der Komplexchemie von Anionen zu verzeichnen [4]. Neben Polyammoniumverbindungen wurden und werden vor allem multidentate Lewis-Säuren mit Bor [5], Quecksilber [6], Silicium [7] und Zinn [8,9] als elektrophile Zentren untersucht.

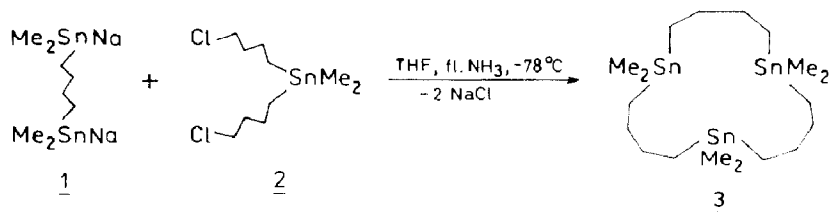
In dieser Mitteilung berichten wir über die einfache Synthese des 1,1,6,6,11,11-Hexamethyl-1,6,11-tristannacyclopentadecans (**3**) (Kurzbezeichnung:  $[\text{15Sn}_3]$ ), sowie über seine Transporteigenschaften gegenüber Chlorid- und Bromidionen.

In Analogie zur Darstellung des 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-1,5,9-tristannacyclodecans (**4**) ( $[\text{12Sn}_3]$ ) [9], wird **3** durch Umsetzung von 1,4-Bis(dimethylnatriumstannyl)butan (**1**) mit Bis(4-chlorobutyl)dimethylstannan (**2**) unter Ruggli-Ziegler-Bedingungen in etwa 15%iger Ausbeute erhalten (siehe Schema 1).

**3** ist ein farbloses Öl, das im Feinvakuum unzersetzt destillierbar ist. Die Verbindung wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200.13 MHz) zeigt für die Methylprotonen (18H) ein Singulett bei  $\delta$  0.11 ppm ( $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$  50.3 Hz), während für die  $\text{CH}_2$ -Protonen (12H) ein Multipllett bei  $\delta$  1.61 ppm beobachtet wird. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50.327 MHz) entspricht ebenfalls den Erwartungen. Die Methylkohlenstoffe erscheinen bei  $\delta$  –10.8 ppm ( $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  299.4 Hz), die  $\text{SnCH}_2$ -Kohlenstoffe bei  $\delta$  10.8 ppm

\* Korrespondenzautor.

\*\* Verstorben am 6. Oktober 1989.



Schema 1.

( $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  346.0 Hz) und die Methylenkohlenstoffe bei  $\delta$  31.6 ppm ( $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  20.4 Hz,  $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  47.2 Hz). Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 29.87 MHz) zeigt ein Singulett bei  $\delta$   $-4.6$  ppm.

Zur Untersuchung der Transporteigenschaften von **3** und **4** gegenüber Halogenidionen wurden U-Rohr-Experimente gemäss Fig. 1 durchgeführt. Hierbei wurde die Zinnkomponente in Methylenchlorid gelöst, der linke Schenkel mit der wässrigen Halogenidlösung und der rechte Schenkel mit bidestilliertem Wasser überschichtet. Nach verschiedenen Zeiten wurde dem rechten Schenkel eine aliquote Menge Wasser entnommen und der Halogenidgehalt argentometrisch bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Versuche zeigen, dass sowohl **3** als auch **4** Chlorid- und Bromidionen transportieren. Der Fünfzehning **3** ist dabei offensichtlich effektiver als der Zwölfiring **4**.

Der Transport ist ein sehr langsamer Vorgang. Allerdings muss die Möglichkeit einer Potentialbildung an den Phasengrenzen berücksichtigt werden, die dem Durchtritt der Anionen entgegenwirkt. Führt man die Untersuchungen unter analogen Bedingungen in Abwesenheit einer Zinnverbindung, in Gegenwart von Tetramethylzinn oder in Gegenwart der offenkettigen Trizinnverbindung  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_3)_2$  bzw. der Tetrazinnverbindung  $\text{MeSn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_3)_3$  [10] durch, so kann in keinem dieser Fälle ein Transport nachgewiesen werden. Offensichtlich sind **3** und **4** in der Lage, die Halogenidionen unter Erhöhung der Koordinationszahl der Zinnatome in den Hohlraum einzubauen und somit als Wirt-Gast-Komplexe in organischen Solvenzien zu lösen. Die Zinn-Halogenid-Wechselwirkung ist dabei jedoch sehr schwach. Selbst bei  $-80^\circ\text{C}$  kann im  $^{119}\text{Sn}$ -

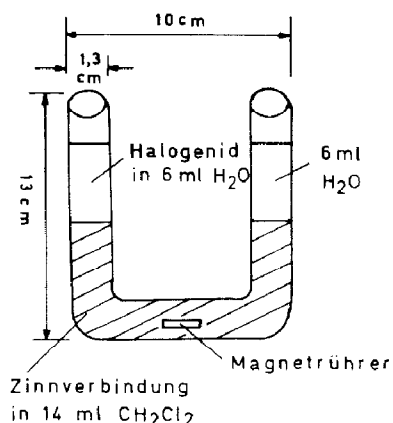
Fig. 1. Versuchsaufbau zur Bestimmung der Transporteigenschaften von **3** und **4**.

Tabelle 1

Transporteigenschaften von **3** und **4** gegenüber  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NMe}_4\text{Br}$ 

Verbindung ([c] mol l <sup>-1</sup> )	Halogenid ([c] mol l <sup>-1</sup> )	Zeit (h)	Transport (mol l <sup>-1</sup> )
[15]Sn <sub>3</sub> , <b>3</b> (0.0396)	Cl <sup>-</sup> (3.11)	0	0
		22	0.0187
		96	0.0280
		144	0.0342
		240	0.0404
[12]Sn <sub>3</sub> , <b>4</b> (0.038)	Cl <sup>-</sup> (3.11)	0	0
		22	0.0093
		96	0.0156
		144	0.0218
		240	0.0404
[15]Sn <sub>3</sub> , <b>3</b> (0.0396)	Br <sup>-</sup> (0.541)	0	0
		22	0.0097
		96	0.0216
		144	0.0330
[12]Sn <sub>3</sub> , <b>4</b> (0.038)	Br <sup>-</sup> (0.541)	0	0
		22	0.0097
		96	0.0135
		144	0.0173

NMR-Spektrum einer äquimolaren Mischung von **4** und  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3]^+\text{Cl}^-$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  keine Hochfeldverschiebung gegenüber reinem **4** beobachtet werden.

### Experimentelles

Die synthetischen Arbeiten wurden, falls notwendig, unter Schutzgas ausgeführt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit den Spektrometern WP 200 und AC 80 der Firma Bruker mit  $\text{Me}_4\text{Si}$  (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) und  $\text{Me}_4\text{Sn}$  (<sup>119</sup>Sn) als externen Standards.

*1,4-Bis(trimethylstannyl)butan.* Zu einer Lösung von 0.2 mol Trimethylnatriumstannid, bereitet aus 39.8 g Trimethylchlorstannan und 9.2 g Natrium in 500 ml flüssigem Ammoniak, tropft man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 0.1 mol 1,4-Dichlorbutan in 50 ml Ether. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird vom Natriumchlorid filtriert, der Ether abdestilliert und der Rückstand zweimal im Vakuum fraktioniert. Ausbeute: 58.2 g (76% d.Th.), Kp. 120–123°C, 10 mmHg. Gef.: C, 31.54; H, 6.89. C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>Sn<sub>2</sub> ber.: C, 31.30; H, 6.78%.

*1,4-Bis(chlorodimethylstannyl)butan.* 9.58 g (0.025 mol) 1,4-Bis(trimethylstannyl)butan und 11.0 g (0.05 mol) Dimethyldichlorstannan werden 12 h auf 60°C erwärmt. Anschliessend wird das bei der Reaktion gebildete Trimethylchlorstannan im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Diethylether umkristallisiert. Man erhält 9.0 g (85% d.Th.) farblose Kristalle vom Fp. 67–69°C. Gef.: C, 22.71; H, 4.70; Cl, 16.74. C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> ber.: C, 22.63; H, 4.75; Cl, 16.70%.

*Bis(δ-chlorobutyl)dimethylstannan (2).* Die Verbindung wurde in Anlehnung an ein in der Literatur beschriebenes Verfahren [11] als farbloses Öl vom Kp. 79–82°C, 0.01 mmHg, erhalten. Gef.: C, 36.27; H, 6.79. C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>Sn ber.: C, 36.19; H,

6.63%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 80.13 MHz):  $\delta(\text{SnMe})$  0.04 ( $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$  51.3 Hz),  $\delta(\text{SnCH}_2)$  0.77,  $\delta(\text{CH}_2\text{CH}_2)$  1.65;  $\delta(\text{CH}_2\text{Cl})$  3.52 ppm.

*1,1,6,6,11,11-Hexamethyl-1,6,11-tristannacyclopentadecan (3)*. In einem 6 l-Sulfierkolben werden 11.26 g (26.5 mmol) 1,4-Bis-(chlorodimethylstannyl)butan in 3.5 l THF gelöst. Anschliessend werden bei  $-70^\circ\text{C}$  2 l Ammoniak aufkondensiert. Nach Zugabe von 2.44 g (106.06 mmol) Natrium wird 1 h gerührt, man erhält eine gelbe Lösung von **1**. Anschliessend werden unter kräftigem Rühren über einem Zeitraum von 2 h 8.8 g (26.5 mmol) **2**, gelöst in 50 ml THF, zugetropft. Man lässt noch 1 h bei  $-70^\circ\text{C}$  nachrühren, dampft den Ammoniak über Nacht ab, filtriert vom Natriumchlorid und entfernt das THF auf dem Wasserbad. Nach zweimaliger Destillation des Rückstandes im Feinvakuum erhält man 2.5 g (15% d.Th.) **3** als wasserklare Flüssigkeit vom Kp.  $140-150^\circ\text{C}$ , 0.01 mmHg. Gef.: C, 34.93; H, 6.70.  $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{Sn}_3$  ber.: C, 35.18; H, 6.84%.

## Literatur

- 1 C.J. Pederson, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1053; D.J. Cram, *ibid.*, 100 (1988) 1041; J.M. Lehn, *ibid.*, 100 (1988) 91.
- 2 S.G. Bott, A.W. Coleman und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 610.
- 3 F. Diederich, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 372.
- 4 F.P. Schmidtchen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 36 (1988) 8.
- 5 H.E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7640.
- 6 A.L. Beauchamp, M.J. Olivier, J.D. Wuest und B. Zacharie, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 73.
- 7 M.E. Jung und H. Xia, *Tetrahedron Lett.*, (1988) 297.
- 8 M. Newcomb, J.H. Horner, M.T. Blanda und P.J. Squattrito, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 629.
- 9 K. Jurkschat, H.G. Kuivila, S. Liu und I.A. Zubieta, *Organometallics*, im Druck.
- 10 K. Jurkschat und A. Rühlemann, unveröffentlicht.
- 11 H. Weichmann und B. Rensch, *Z. Chem.*, 29 (1989) 184.