

SYNTHESEN MIT VERBINDUNGEN $R_3M-Hg-MR_3$ UND $(R_2M-Hg)_n$ ($M=C, Si, Ge, Sn$)

XII*. DARSTELLUNG VON UND UMSETZUNGEN MIT VERBINDUNGEN $R_3Sn-Hg-SnR_3$ UND $(R_2Sn-Hg)_n$

U BLAUKAT** und W P NEUMANN

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund (BRD)

(Eingegangen den 28. März 1973)

SUMMARY

The yellow or red compounds $R_3Sn-Hg-SnR_3$ (I) ($R = Me, Et, Pr, t-Bu, Ph$) are prepared from $t-Bu_2Hg$ and 2 R_3SnH . They are oxidized immediately by air, forming stannoxanes. At -10° they decompose giving distannanes and mercury, the stability of the Ph compound is somewhat higher, and surprisingly stable is the crystalline $t-Bu$ compound (m.p. 196°). Stannyl residues undergo exchange reactions easily, especially with R'_3SnH . (I) adds to electron deficient or polar azo compounds and alkynes, presumably by way of a polar four-centre mechanism. With mercury containing intermediates, the corresponding N,N' -bis-stannyl hydrazines or 1,2-bis-stannyl alkenes are formed. Alkynic hydrogen is substituted by R_3SnHg residues. Several subsequent reactions are observed. The isolation of (I) is not necessary in these syntheses. It is preferable to mix the reactant with $t-Bu_2Hg$ (or R_3SnH) and to then add slowly R_3SnH (or $t-Bu_2Hg$, respectively) at $0-20^\circ$. $t-Bu_2Hg$ forms an intermediate $(R_2Sn-Hg)_n$ with R_2SnH_2 ($R = Et, Bu, i-Bu, t-Bu, cyclohexyl, Ph$) ($R_2Sn-Hg)_n$ is stable only when $R = t-Bu$, and decomposes immediately in all other cases to form Hg and a mixture of the cyclostannanes $(R_2Sn)_n$.

ZUSAMMENFASSUNG

Die gelben oder roten Verbindungen $R_3Sn-Hg-SnR_3$ (I), $R = Me, Et, Pr, t-Bu, Ph$, werden aus $t-Bu_2Hg$ mit 2 R_3SnH erhalten. Luft oxydiert sie sofort zu Stannoxan, bei -10° zerfallen sie zu Distannan und Quecksilber. Die Ph-Verbindung ist etwas stabiler, überraschend beständig (Schmp 196°) ist das kristalline $t-Bu$ -Derivat. Stannylreste werden leicht ausgetauscht, insbesondere mit R'_3SnH (I) addiert sich an elektronenarme oder polare Azoverbindungen und Alkine; wahrscheinlich in einem polaren Vierzentren-Mechanismus. Über ein Hg-haltiges Zwischenprodukt entstehen die entsprechenden N,N' -Bis-stannyl-hydrazine oder 1,2-Bis-stannyl-

* Für XI Mitteilung siehe Ref 1 Für Kurzmitteilung siehe Ref 2

** Teil der Dissertation, Universität Dortmund, 1971 Gegenwärtige Adresse: Institut für Umweltschutz und Umweltguteplanung der Universität Dortmund

alkene. Alkin-Wasserstoff wird durch R_3SnHg -Reste substituiert, mehrere Folgeprodukte werden beobachtet. Für diese Synthesen ist die getrennte Darstellung von (I) nicht erforderlich. Besser mischt man den Partner mit $t-Bu_2Hg$ (oder R_3SnH) und gibt dann bei $0-20^\circ$ langsam R_3SnH (oder $t-Bu_2Hg$) zu. $t-Bu_2Hg$ ergibt mit R_2SnH_2 , $R = Et, Bu, i-Bu, t-Bu, Cyclohexyl, Ph$, intermediär $(R_2Sn-Hg)_n$, das nur mit $R = t-Bu$ stabil ist, sonst jedoch sofort zu Hg und einem Gemisch der Cyclostannane $(R_2Sn)_n$ weiterreagiert.

EINLEITUNG

Darstellung und synthetische Verwendung von Bimetallverbindungen $R_3M-Hg-MR_3$ und $(R_2M-Hg)_n$ mit $M = C, Si, Ge$, wurden in den letzten Jahren intensiv untersucht, auch in diesem Laboratorium^{3,4}. Demgegenüber ist über analoge Stannylverbindungen $R_3Sn-Hg-SnR_3$ (I) und $(R_2Sn-Hg)_n$ (II) noch sehr wenig bzw. nichts bekannt. Zuerst wurde die Phenylverbindung (Id) dargestellt⁵. Jedoch führte der Versuch, die bei analogen Germylverbindungen erfolgreiche Umsetzung der entsprechenden Hydride mit Diäthyl-quecksilber auf Stannylverbindungen zu übertragen, zunächst nur zu Distannan unter Abscheidung von Quecksilber^{4,5}. Unser Interesse galt nun der Darstellung und den Umsetzungen der Stannyl-quecksilberverbindungen (I) und (II)².

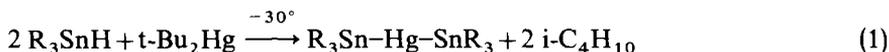
(1) Darstellung, Thermolyse und Photolyse

Das Entstehen von Distannan aus Et_2Hg und R_3SnH ^{4,5}—das wir bestätigen können—ist wohl so zu deuten, dass die gesuchte Verbindung (I) zwar intermediär entsteht, aber erst bei Temperaturen, bei denen sie sich bereits rasch zersetzt. Wir suchten deshalb nach reaktiveren Quecksilber-dialkylen, die ein Absenken der Reaktionstemperatur gestatten. Versuche mit R_2Hg , $R = Ph, Allyl, (Me_3Si)_2N$, brachten keinen Fortschritt. Setzten wir jedoch $t-Bu_2Hg$ ^{1,2} ein, so erhielten wir schon bei -30° die gewünschten Stannyl-quecksilberverbindungen (I), siehe Gl. (1):

TABELLE 1

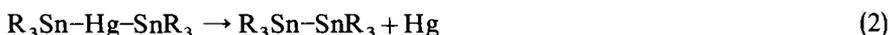
DARSTELLUNG VON $R_3Sn-Hg-SnR_3$ (I) GEMÄSS Gl (1) UND VON $(R_2Sn-Hg)_n$ (II) GEMÄSS Gl (3)

Produkt	Rkt-Bedingungen (°C/h)	Eigenschaften	Ausbeute (%)
(Ia) $(Me_3Sn)_2Hg$	-25/8	tiefrote Nadeln Zers P -10°	75
(Ib) $(Et_3Sn)_2Hg$	-25/8	gelb, flüssig Zers P -10°	70-75
(Ic) $(Pr_3Sn)_2Hg$	-25/18	gelb, flüssig Zers P -10°	70
(Id) $(Ph_3Sn)_2Hg$	-70/0 05	gelb, fest Zers P $+20^\circ$	50-80
(Ie) $(t-Bu_3Sn)_2Hg$	-25/4, dann 25/24	tiefgelbe Kristalle Schmp 196°	90-95
(IIa) $(t-Bu_2SnHg)_n$	-30/2	tiefrot, fest, unlöslich	100



Als Zwischenstufe wäre $t-BuHg-SnR_3$ zu erwarten. Diese könnte nun zu $t-Bu_2Hg$ und (I) disproportionieren. Analoge Disproportionierungen anderer Verbindungen $RHg-SnR_3$ verlaufen leicht⁶⁻⁸. Im vorliegenden Fall ist ein solches Zwischenprodukt bisher nicht zu entdecken, auch nicht beim Molverhältnis 1/1 in Gl. (1), und es bleibt deshalb offen, ob (I) durch Disproportionierung oder aber stufenweise bzw. synchron durch Angriff von 2 Molekülen R_3SnH auf ein Molekül $t-Bu_2Hg$ entsteht.

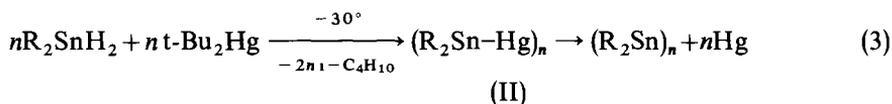
Die Ausbeuten sind meistens gut, siehe Tab. 1. Die Verbindungen sind stets farbig, ihre Temperaturbeständigkeit hängt sehr von R ab. Unverzweigte Alkylreste bedingen Spontanzersetzung, auch unter Ausschluss von Licht und Sauerstoff, schon bei -10° . Dabei entsteht quantitativ Distannan, siehe Gl. (2):



Deutlich stabiler ist die Phenylverbindung (Id), überraschend stabil ist das $t-Bu$ -Derivat (Ie)*. Diese schmilzt bei 196° unzersetzt und zersetzt sich bei Ausschluss von Sauerstoff und Licht erst bei etwa 210° . Seine ungewöhnliche Stabilität folgt auch aus dem Massenspektrum. Dieses zeigt als schwerstes Ion das Bruchstück ($M^+ - 57$), bei dem das Molekül lediglich einen $t-Bu$ -Rest verloren hat. Das gemessene Isotopengatter stimmt mit dem berechneten¹⁰ überein.

Zu denselben Produkten wie die Thermolyse, siehe Gl. (2), führt die Photolyse. Selbst (Ie) wird so schon bei 20° rasch und quantitativ zerlegt. Allerdings konnte weder während der Thermolyse noch während der Photolyse ein ESR-Signal beobachtet werden. Bei der Thermolyse wird beigemischtdestabilisiertes Styrol nicht polymerisiert.

Analog zu den Monohydriden reagieren auch Dihydride R_2SnH_2 gut, siehe Gl. (3):



Allerdings konnte nur im Falle von $R=t-Bu$ die Bimetallverbindung (IIa) isoliert werden, siehe Tab 1, mit $R=Et, Bu, i-Bu, Cyclohexyl$ und Ph entstanden sofort Cyclostannane, siehe Gl. (3). Bei den bisher z.T. nur orientierenden Versuchen wurden in der Regel Gemische von Produkten unterschiedlicher Ringgröße ($n=4-7$) erhalten, jedoch überwogen die aus früheren Arbeiten^{11,12} bereits bekannten Ringgrößen. Es ist beabsichtigt, durch genaueres Studium der Reaktionsbedingungen zu einheitlichen Produkten zu gelangen. Unser Ziel ist es auch, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen unterschiedliche Ringgrößen zu erzielen. Die bisher nach Gl. (3) erhaltenen Produkte waren Gegenstand massenspektrometrischer Untersuchungen¹⁰.

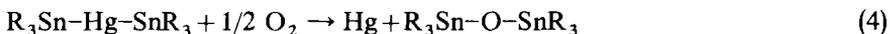
Eine Stabilisierung von (I) und (II) durch Donatormoleküle wie 2,2'-Dipyridyl oder Tetramethylethylenediamin, TMED, gelang nicht, vielmehr wird der Zerfall durch Zugabe von Hexamethylphosphotriamid, HMPT, oder Aminen, z.B. Pyridin, deutlich beschleunigt.

* Ähnlich stabil ist $[(Me_3SiCH_2)_3Sn]_2Hg$, allerdings zerfällt es thermisch zum Zinntetraalkyl⁹

Die gute Reaktivität von $t\text{-Bu}_2\text{Hg}$ bringt auch Vorteile bei der Darstellung von Silyl- und Germyl-Verbindungen analog zu Gl. (1). So wurden mit Hilfe der entsprechenden Hydride die Verbindungen $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{Hg}$, $\text{R} = \text{Et, Ph}$, sowie $(\text{R}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$, $\text{R} = \text{Me, Et, Ph}$, mit guten Ausbeuten dargestellt. Dasselbe gilt für das Cyclosilan $(\text{Ph}_2\text{Si})_4$, das wir aus Ph_2SiH_2 analog Gl (3) erhielten

(2) Oxidation und Redistributionen

Sauerstoff wirkt auf (I) schon unterhalb 0° rasch ein, wobei quantitativ Hg ausgeschieden und das entsprechende Stannoxan gebildet wird. Analog reagiert bei Raumtemperatur selbst die so stabile $t\text{-Bu}$ -Verbindung, siehe Gl. (4):



Redistributionen sind bei den zu (I) analogen Si- und Ge-Verbindungen bekannt. Eine Anzahl von Beispielen ist gut untersucht^{5,7,13}. Damit waren auch bei (I) Redistributionsreaktionen zu erwarten.

Mischten wir äquimolare Mengen von (Ia) und (Ib), rührten mehrere Stunden bei -30° und bildeten dann durch rasches Anwärmen auf $+25^\circ$ die Distannane, Gl (2), so erhielten wir das statistisch zu erwartende Gemisch, siehe Gl. (5).



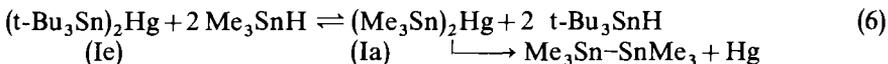
Thermolysierten wir jedoch das Gemisch sofort nach guter Durchmischung, so erhielten wir überraschenderweise die 3 Distannane annähernd im Molverhältnis 1/1/1. Hieraus ziehen wir zwei Schlüsse:

(a) selbst bei -30° werden in (I) $\text{Me}_3\text{Sn-}$ gegen $\text{Et}_3\text{Sn-}$ Reste ausgetauscht. Hierfür nehmen wir, analog zu bekannten Reaktionen⁷, einen Vierzentrenmechanismus an. Jedenfalls ist aus ESR-Messungen kein Hinweis für das Auftreten freier Radikale zu erhalten.

(b) Die Hg-Abscheidung gemäss Gl. (2) verläuft zumindest teilweise intramolekular.

Beim Reaktionsablauf gemäss Gl. (5) sind nachträgliche Umsetzungen von bereits entstandenem Distannan mit noch vorhandener Bimetallverbindung (I) auszuschliessen, wie uns unabhängige Versuche zeigten. Lediglich ab 50° werden Distannane in geringem Umfang von (I) ("in situ-Verfahren", siehe bei (3)) angegriffen, wie das Auftreten von gemischtem Distannan anzeigt. Jedoch sind dabei Nebenreaktionen nicht auszuschliessen.

Verbindungen (I) tauschen jedoch mit Trialkylzinnhydriden rasch Stannylreste aus. Dies lässt sich bei 20° an folgendem System zeigen, siehe Gl. (6).



Das empfindliche (Ia) zersetzt sich bei 20° sofort und wird somit aus dem Gleichgewicht entfernt. Wir isolierten quantitativ Me_6Sn_2 , Hg und $\text{t-Bu}_3\text{SnH}$. Setzten wir statt (Ie) jedoch (Ia)-(Ic) ein, so erhielten wir neben Hydrid die erwarteten gemischten Distannane.

(I) geht bei 20° keine Redistribution mit der analogen Silylverbindung ein. Diese reagiert jedoch rasch mit R_3SnH . Gaben wir zum äquimolaren Gemisch von (Ie) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ die doppelt molare Menge Me_3SnH , so konnten wir im NMR-Spektrum die rasche Abnahme der Silylquecksilberverbindung und des Organozinn-

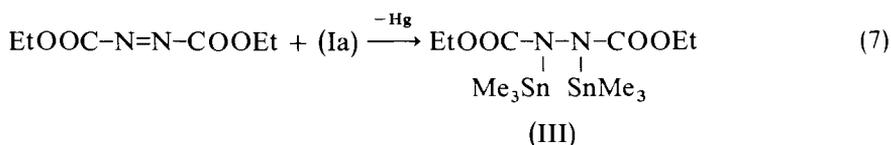
hydrids bei gleichzeitiger Zunahme von Me_6Sn_2 beobachten, während (Ic) sich nicht veränderte

Für diese Untersuchungen mussten wir sicherstellen, dass die Reaktivität von (I) nicht etwa durch Spuren an R_3SnH (von der Darstellung her) verfälscht wurde. Wir erreichten dies durch Zugabe kleiner Mengen an Azobenzol, wodurch das Hydrid genügend fest komplex gebunden wird. $\nu(Sn-H)$ wird dabei in Me_3SnH von 1833 auf 1810, in Et_3SnH von 1813 auf 1805 cm^{-1} verschoben. Die bekannte Hydrostannierung von Azobenzol¹² tritt erst beim Erhitzen ein.

(3) Additionen an Mehrfachbindungen

Während wir olefinische Doppelbindungen bisher nicht mit (I) umsetzen konnten, reagieren elektronenarme Alkin- und Azo-Systeme bereits bei -20° recht glatt. Lediglich zur Vervollständigung der Reaktion wurde kurz auf $+20^\circ$ angewärmt. Es entstehen die jeweiligen Bis-stannyl-Addukte.

Azodicarbonsäure-diäthylester reagiert mit (Ia) schon bei -20° rasch, siehe Gl. (7). Das Produkt (III) ist identisch mit dem von uns früher auf anderem Wege¹ erhaltenen.

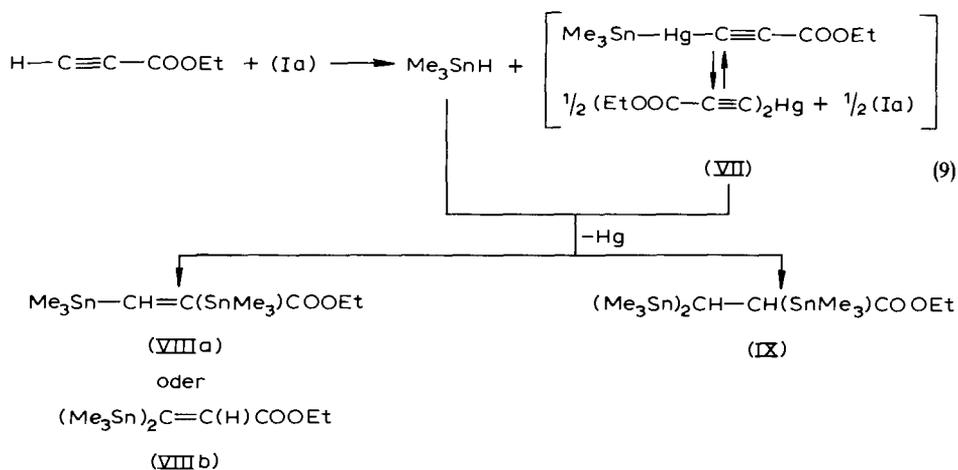
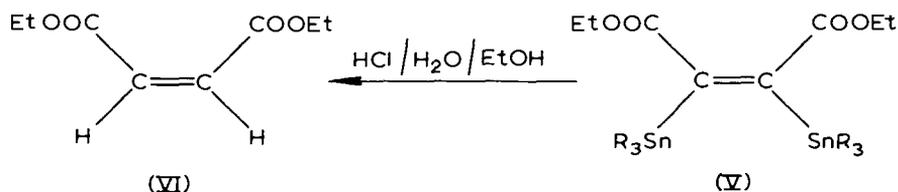
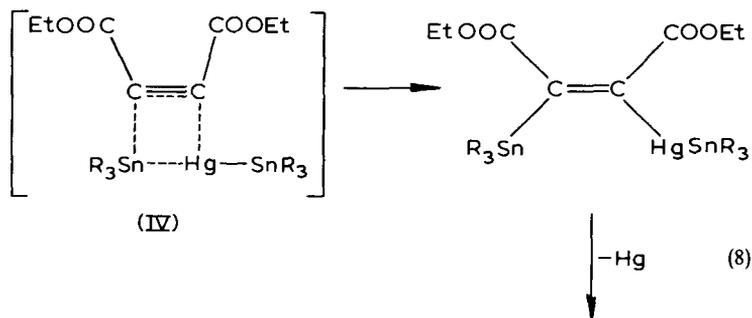


Ein Hg-haltiges Zwischenprodukt darf angenommen werden, wie bei Verwendung von (Ic) deutlich wird. Hier sind die Ausgangsprodukte bei -20° rasch verbraucht, jedoch scheidet sich erst bei $+20^\circ$ innerhalb mehrerer Stunden das Quecksilber ab. Dass die Reaktivität von (I) stark von der Elektrophilie des ungesättigten Partners abhängt, zeigt deutlich der Vergleich des Azodicarbonsäure-diäthylesters mit Azobenzol: Dieses reagiert nicht mit (I). Die Vermutung eines reaktionsbestimmenden negativen Zentrums am Quecksilber in (I) wird auch nahegelegt durch orientierende MO-Berechnungen am System $R_3M-Hg-MR_3$ ($M=C, Si, Ge, Sn; R=H$)¹⁴, die eine deutliche negative Partialladung am zentralen Hg-Atom ergaben.

Acetylendicarbonsäure-ester setzt sich mit (Ia) oder (Ib) zu einem Öl um, das bei Raumtemperatur langsam Quecksilber abscheidet und das Bis-stannyl-Derivat (V) bildet. Da bei diesem über das Vorliegen einer *cis*- bzw. *trans*-Form nicht entschieden werden konnte, haben wir mit alkoholischer Salzsäure hydrolysiert. Da hauptsächlich der Maleinester (VI) entsteht (neben wenig Fumarester), möchten wir auch für (V) auf die *cis*-Struktur schliessen. Dies gestattet die Annahme eines polaren Vierzentrenmechanismus (IV), siehe Gl. (8). ESR-Signale wurden jedenfalls während der Umsetzung nicht beobachtet.

Interessant war nun das Verhalten des aziden H-Atoms im Propiolsäureester. Schon mit $t-Bu_2Hg$ hatten wir neben der 1,2-Addition Substitution dieses H-Atoms durch Mercuri-Reste nachgewiesen¹. Mit (I) wird diese Substitution zur Hauptreaktion, siehe Gl. (9). Daneben entsteht aus (VII) in geringem Umfang (XV), neben Propiolsäureester; siehe hierzu weiter unten.

Der Verlauf ist uneinheitlich, jedoch entstehen schliesslich 2 Substanzen als Hauptprodukte, (VIII) und (IX). Diese sind jedenfalls durch Hydrostannierung aus



einem Vorprodukt entstanden, wobei das im Reaktionsmedium entstehende Organozinnhydrid eingreift. Als Vorprodukt wäre zunächst $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOR}$ (XV) in Betracht zu ziehen. Dieses scheidet jedoch aus, da es unter vergleichbaren Versuchsbedingungen gar nicht bzw. nur sehr langsam an der Alkingruppe hydrostanniert wird, wie uns Vergleichsversuche zeigten. Es setzt sich nur im Licht mit Me_3SnH unter sonst gleichen Bedingungen zu den in Gl. (9) erhaltenen Produkten um.

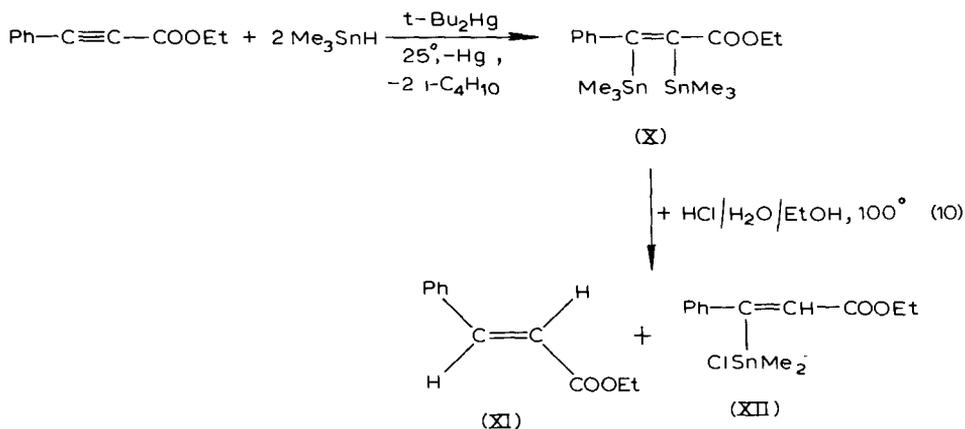
Dagegen konnten wir zeigen, dass das Bis-alkin-Derivat (VII) unter diesen Bedingungen sehr rasch hydrostanniert wird. Es muss also hier als Zwischenprodukt

angesprochen werden und kann leicht durch Disproportionierung eines Vorproduktes entstehen, siehe Gl. (9). Komproportionierungen dieser Art sind bei anderen un-symmetrischen Organoquecksilber-Verbindungen bekannt^{7,15}.

Das hier benötigte (VII) stellten wir auf unabhängigem Wege her (siehe Versuchsteil). Es liefert mit (I) und überschüssigem Me₃SnH eine gleichartige Produktverteilung, wie wir sie in Gl. (9) erhielten.

Phenylpropionsäure-äthylester reagiert bei -20° mit (Ia) wenig befriedigend. Ein Teil (Ia) zersetzte sich gemäss Gl. (2), das Produkt enthielt noch viel Ausgangsalkin. Temperaturerhöhung verbot sich zunächst wegen der dann raschen Zersetzung von (Ia).

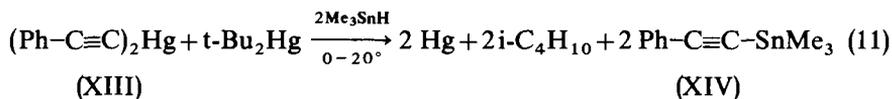
Folgendes "in situ-Verfahren" führte dann jedoch zu besseren Erfolgen, da es Umsetzungen bei höheren Temperaturen erlaubt. Mischten wir den Ester in Hexan bei 25° mit Me₃SnH und gaben dann langsam die erforderliche Menge t-Bu₂Hg zu, so zeigte sich, dass die Reaktion des intermediär entstehenden (Ia) mit dem Alkin rascher ist als die erwartete Zersetzung von (Ia) gemäss Gl. (2). Zwar entsteht etwas Me₆Sn₂, jedoch konnten wir etwa 80% der Theorie des erwarteten Adduktes (X), siehe Gl. (10), isolieren. Die als Konkurrenz zu befürchtende Hydrostannierung¹² des Alkins verläuft unter diesen Bedingungen nicht ab, wie ein Kontrollversuch zeigte.



Wie bei Vinylzinnverbindungen zu erwarten¹², waren zur Hydrolyse energische Bedingungen nötig. Trotzdem enthält eines der aus (X) entstehenden Produkte immer noch einen Stannylrest (XII), bei dem eine Methylgruppe durch Chlor ersetzt ist. Das andere Produkt ist *trans*-Zimtsäureester (XI). Da unter diesen Hydrolysebedingungen jedenfalls ein vielleicht primär entstehendes *cis*-Produkt zum *trans*-Produkt isomerisiert werden würde, spricht nichts gegen eine *cis*-Konfiguration in (X) und somit nichts gegen einen cyclischen Übergangszustand der Reaktion, analog zu (IV).

Dass in Gl. (10) die Reaktion des Esters mit (Ia) viel rascher als die ebenfalls mögliche Hydrostannierung eintritt, folgt auch daraus, dass in den Spektren des rohen Reaktionsgemisches neben den Absorptionen für (X) keinerlei Phenylprotonen (Folgeprodukt einer Hydrostannierung) zu erkennen sind. Auch die glatt verlaufende Umsetzung gemäss Gl. (11) zeigt die präparative Brauchbarkeit des "in situ-Verfahrens". Im Reaktionsgemisch ist keinerlei Alkin-H nachzuweisen. Hier wird, im

Gegensatz zu Gl. (10), t-Bu₂Hg zuerst zugegeben.



Analog zu Gl. (11) setzt sich auch (VII) um. Bei 20° entsteht in guter Ausbeute als farbloses Öl Me₃Sn-C≡C-COOEt (XV). Auch hier ist die Umsetzung mit dem intermediär entstehenden (Ia) weit schneller als die ebenfalls mögliche Hydrostannierung durch Me₃SnH. Lässt man letzteres alleine einwirken, so ist die Umsetzung erst nach der doppelten Zeit beendet, liefert (XV) nur in der Hälfte der möglichen Ausbeute (Stannylierung unter Demercurierung¹), daneben entsteht in gleicher Menge HC≡C-COOEt.

Zur weiteren Orientierung¹ mischten wir einige andere Organoquecksilber-Verbindungen mit t-Bu₂Hg und gaben dann bei 0° langsam Me₃SnH zu. Aus EtHgCl entstand exotherm glatt C₂H₆, Me₃SnCl, $\frac{1}{2}$ Me₆Sn₂, neben Hg und i-C₄H₁₀. Aus PhHgOAc erhielten wir C₆H₆, Me₃SnOAc, aus PhHgCl C₆H₆, Me₃SnCl, jeweils neben Distannan und Isobutan.

Zur Abgrenzung der früher beschriebenen Stannylierung unter Demercurierung¹ stellten wir aus R₂Hg ausser (XV) in befriedigender Ausbeute auch RSnMe₃ (R = Allyl, Cl₃C) dar. Mit R = Ph-C≡C trat bei 20° keine Umsetzung ein.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Luft und Feuchtigkeit werden durch Argonatmosphäre sorgfältig ausgeschlossen. Bezüglich Einzelheiten und Analytik siehe frühere Mitteilungen^{1,4}. Alle τ-Werte (NMR) beziehen sich auf TMS.

Darstellung von (Ia)

3.3 g (20 mMol) Me₃SnH werden bei -30° tropfenweise unter Rühren zu 3.15 g (10 mMol) t-Bu₂Hg in Hexan (1 M) gegeben. Die Mischung wird schwarz, nach wenigen Min. gelb und verfestigt sich nach ca. 15 Min. unter Tiefrotfärbung (rote, verfilzte Kristallnadeln). Bei -20° werden das Lösungsmittel und geringe Mengen Ausgangsprodukte abgesaugt. Man trocknet bei -20°/0.001 mm. Als Gas ist ausschliesslich i-C₄H₁₀ entstanden (GC). Langsames Erwärmen der Hexan-Lösung auf 20° unter gutem Rühren führt zu einer tiefgelben Lösung, die sich in 12 h unter Hg-Abscheidung (1.98 g = 98.5% d. Th.) entfärbt. Me₆Sn₂ ist ausschliessliches Reaktionsprodukt (NMR, GC).

30 Min. Bestrahlen von (I) in n-Hexan mit einer Tageslicht-Lampe (HPL 125 N) bei -50° führt quantitativ zu Me₆Sn₂ und Hg.

Darstellung von (Ib)-(Id) (s.a. Tab. 1)

Analog zu (I) werden 20 mMol R₃SnH mit 10 mMol t-Bu₂Hg in Hexan umgesetzt. Es entstehen tiefgelbe Öle (Ausnahme Ph₆Sn₂Hg), die unter Bedingungen wie bei (Ia) quantitativ thermisch oder photolytisch zu Distannan und Hg zerfallen (GC, NMR, MS).

Darstellung von (Ie)

5.82 g (20 mMol) $t-Bu_3SnH^{12}$ werden mit 3.15 g (10 mMol) $t-Bu_2Hg/Hexan$ analog umgesetzt. Aus der tiefroten Lösung scheiden sich nach 4 Stdn Röhren bei -20° tiefgelbe Kristalle ab. Nach 24 Stdn bei 25° werden diese unter Argon abgesaugt und mehrfach mit Hexan (0°) gewaschen. Ausbeute 7.41 g (95%), Schmp $196-198^\circ$. Zersp. 210° , Mol. Gew. 780 (Mass-Spektrum, m/e 723 = $M^+ - 57$) NMR (C_6H_6) $t-Bu_3Sn$: τ 8.59 (Singulett) $J(^{117/119}Sn-CH_3)$ 53.5 und 56.5 Hz

Eine Probe von (Ie) ohne Lösungsmittel zerfällt nach 3 Tagen Erhitzen auf 190° nur unvollständig, jedoch nach 3 Stdn. Bestrahlen in Hexan (1 M) mit Tageslicht-Lampe (HPL 125 N) bei 20° quantitativ in Distannan und Hg. $t-Bu_6Sn_2$. Mol.-Gew. 580 (Massspektrum, m/e 523 = $M^+ - 57$); NMR (C_6H_6): $t-Bu_3Sn$. τ 8.57 $J(^{117/119}Sn-CH_3)$: 56.0 und 59.0 Hz.

An der Luft zersetzt sich (Ie) quantitativ zu $t-Bu_6Sn_2O$ Mol.-Gew. 596 (Massspektrum, m/e 539 = $M^+ - 57$); NMR (C_6H_6) $t-Bu_3Sn$. τ 8.75 $J(^{117/119}Sn-CH_3)$ 71.5 und 74.5 Hz

In diesem Zusammenhang wurden zu Vergleichszwecken folgende NMR-Messungen (C_6H_6) ausgeführt (τ , $J(^{117/119}Sn-CH_3)$): $t-Bu_3SnCl$ (8.74, 70 und 73.5), $t-Bu_3SnH$ (8.72, 58 und 60.5), $t-Bu_2SnCl_2$ (8.66, 112.5 und 117.0)

Darstellung von (IIa)

Zu $t-Bu_2Hg$ tropft man bei -30° die äquimolare Menge reines $t-Bu_2SnH_2$ und erwärmt auf 20° . Ohne Hg-Abscheidung entsteht ein tiefrotes, in Hexan und anderen gebräuchlichen Solventien unlösliches Festprodukt Gas: ausschliesslich $i-C_4H_{10}$

Cyclostannane

Man geht analog wie bei (IIa) vor, jedoch mit R_2SnH_2 , $R = Et, Bu, i-Bu, Cyclohexyl, Ph$ Bei 20° hat sich Hg quantitativ abgeschieden. Von ihm wird unter Argon abgehebert, der Rückstand bei -40° mehrfach mit Hexan digeriert, bis dieses farblos bleibt. Nach Eindampfen bei $20^\circ/10$ mm und Trocknen bei $40^\circ/0.001$ mm (2 h) erhält man gelbe, krümelige oder wachsartige Produkte $(R_2Sn)_n$ mit den in Ref 10-12 angegebenen Eigenschaften. Bei $R = Ph$ extrahiert man mit heissem Benzol/Toluol 1/1 und erhält zunächst ein hellgelbes, amorphes Pulver, schliesslich schöne Prismen oder Quader¹².

Et_6Si_2Hg : 6.3 g (20 mMol) $t-Bu_2Hg$ und 4.65 g (40 mMol) Et_3SiH werden 96 h auf 100° erhitzt. Hg-Abscheidung 2.00 g (50.7%). Die gelbe Mischung wird mit fächernder Flamme fraktioniert. Vorlauf bis $80^\circ/0.3$ mm, überwiegend Et_3SiH 4.1 g Et_6Si_2Hg (49.5%), Sdp. $100-103^\circ/0.3$ mm, identisch mit Ref. 4,5.

Ph_6Si_2Hg : 3.15 g (10 mMol) $t-Bu_2Hg$ 1 M in Hexan werden mit 5.2 g (20 mMol) Ph_3SiH 12 h auf 90° erhitzt. Hexan destilliert langsam ab, ein schwachgelbes Festprodukt entsteht. Ausbeute 5.74 g (80%), Schmp 199° , identisch mit Ref. 4,5

Et_6Ge_2Hg : 3.15 g (10 mMol) $t-Bu_2Hg$ werden mit 3.22 g (20 mMol) Et_3GeH 2 min auf 80° erhitzt. Unter geringfügiger Hg-Abscheidung setzt die Reaktion ein Nach 30 h bei 25° werden 5.1 g (98%) Rohprodukt isoliert. Es destilliert einheitlich bei $110^\circ/0.05$ mm, Reinausbeute 4.75 g (91%), identisch mit Ref. 4,5.

Ph_6Ge_2Hg : 0.8 g (2.5 mMol) $t-Bu_2Hg$ werden in Hexan mit 1.5 g (ca. 5 mMol) Ph_3GeH zuerst 2 h bei 0° und dann 48 h bei 20° gerührt. Rohausbeute 1.66 g (82%),

Zers. P. 180° An der Luft quant Hg-Abscheidung und Bildung von $\text{Ph}_6\text{Ge}_2\text{O}$, Schmp. 178°.

$(\text{Ph}_2\text{Si})_4$: Zu 1.07 g (5 mMol) Ph_2SiH_2 werden bei 100° innerhalb 1 h 1.57 g (5 mMol) $\text{t-Bu}_2\text{Hg}$ in 3 ml HMPT getropft. Nach 2 h bei 110° Hg-Abwaage 0.94 g (94%). Nach Entfernen des HMPT bei 80°/0.001 mm wird der Rückstand mehrmals mit insges. 10 ml kaltem Benzol extrahiert. 0.36 g (33.6%) eines kristallinen Rückstandes, welcher J_2/Benzol entfärbt. MS-Spektrum: m/e 728 = M^+ , Isotopengatter identisch mit dem berechneten¹⁰. Nebenprodukt: ca. 5% $\text{Ph}_8\text{Si}_4\text{O}$.

Redistributionen gemäss Gl. (5)

(a) Zu je 5 mMol (Ia) und (Ib) in Hexan werden je 5 mMol Azobenzol/Toluol (-20°) zur Inaktivierung restlicher Hydrid-Spuren gegeben, die Proben vermischt und unter starkem Rühren über Nacht bei -30° gehalten. Danach wird bei 20° thermolysiert Hg-Auswaage 1.49 g (74%) Neben Ausgangsverbindungen werden bestimmt: Me_6Sn_2 23.7%, $\text{Me}_3\text{Et}_3\text{Sn}_2$ 48.6%, Et_6Sn_2 27.2% (GC: Perkin-Elmer, F 20; FID; SE 30, 50 m; $T=100, 150$ und 220° ; innerer Standard: eingewogene Di-stännane gegen Dodecan als Korrektur).

(b) Analog (a), jedoch wird nach dem Mischen sofort bei 20° thermolysiert (Wasserbad 20° , stark rühren, sonst Siedeverzug durch $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$!). Me_6Sn_2 34%, $\text{Me}_3\text{Et}_3\text{Sn}_2$ 36%, Et_6Sn_2 30%.

Umsetzung von (Ie) mit Me_3SnH , Gl. (6)

Die Mischung aus 1.25 mMol (Ie) in Benzol (1 M) und 0.31 ml (2.5 mMol) Me_3SnH scheidet bei 20° innerhalb 30 Min. quantitativ Hg ab. $\text{t-Bu}_3\text{SnH}$ und $\text{Me}_6\text{-Sn}_2$ sind einzige Reaktionsprodukte (NMR).

III: Zu 10 mMol (Ia) in Hexan werden bei -20° 1.74 g (10 mMol) Azodicarbonylsäurediäthyl-ester getropft. Exotherme Reaktion unter quant. Hg-Abscheidung. Reinausbeute durch Extrahieren mit warmen CH_2Cl_2 2.2 g (40.2%). Weitere Mengen in der Mutterlauge. Andere Reaktionsprodukte sind nicht feststellbar (NMR). Farbl. schwerlös. Festprodukt, Zers. P. 163°. Analysenwerte und Eigenschaften identisch mit Standard¹.

(V): 6.8 g (40 mMol) Acetylendicarbonylsäure-diäthylester werden bei -20° langsam zu 20 mMol (Ia) in Hexan gegeben. Nach ca. 2 Min. setzt unter Aufschäumen und Hg-Abscheidung (65%) eine exotherme Reaktion ein. Nach dem Einengen ($20^\circ/10$ mm) verbleibt ein farbloses, nicht destillierbares Öl, das sich unter Braunfärbung (Polymerenbildung aus überschüssigem Ester) und Hg-Abscheidung zersetzt. IR: ν 1730, 1640 cm^{-1} (CO_2Et , $\text{C}=\text{C}$). Acidolyse durch 3 h Rühren bei 20° mit 10 ml 2N-HCl/EtOH (1/1). Nach dem Aufarbeiten wird mittels präp. DC (Kieselgel Merck 2 mm; Hexan/Eisessig/Benzol 5/1/9) aufgetrennt. Neben unlösl. Zone am Start (Polymere, Sn-haltig) werden drei Zonen erhalten, die mit Äther extrahiert und qualitativ als Acetylendiester (Zone I), Fumarester (Zone II) und (VI) (Zone III) identifiziert werden (GC). Quant. Bestimmung mittels GC ist nicht möglich, da sich (VI) teilweise dabei in Fumarester umwandelt. Die quant. Bestimmung (NMR) erfolgt aus dem Gemisch der drei Eluate (Vergleich: CH_2 und $\text{C}=\text{C}-\text{H}$). NMR: CH_3 : 8.55 und 8.64 (t); CH_2 : 5.39 (qu, aufgespalten), $\text{C}=\text{C}-\text{H}$: τ 3.10 (s), $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (trans): 2.57 (s). Integration: Ber. 6/4/2, Gef. 6/4/1.2 (cis)/0.2 (trans). Zone I, 30%; Zone II, 10%; Zone III, (VI) 60%.

VIII und IX: 0.98 g (10 mMol) Propiolsäure-äthylester werden bei -20°

zu 10 mMol (Ia) in Hexan getropft, dann erwärmt man die Mischung innerhalb 2 h auf 20°. Hg-Auswaage 1.64 g (67%). Schwachgelbes, nichtdestillierbares Öl, das bei 20° weiteres Hg abscheidet und verharzt IR: ν 1720, 1600 cm^{-1} (CO₂Et, C=C) NMR: τ 9.9–9.6, Me₃Sn-Multiplett, τ 8.8 (mehrere CH₃-Signale), τ 5.9 (mehrere CH₂-Signale, Spuren von C=C-H-Signalen verstreut, Hydrostannierung durch entstandenes Hydrid. Wiederholung des Versuches mit einem Überschuss an Ester (1 5/1) führt zu dem gleichen Produktgemisch, das jedoch zusätzlich eine neue Alkinkomponente enthält (IR: ν 2140 cm^{-1}). MS-Spektrum: m/e 247 = [M⁺ - 15] (XV), m/e 411 = [M⁺ - 15] (VIII), m/e 575 = [M⁺ - 15] (IX). Versuch des Destillation i. Vak. und der Trennung mittels GC führt zur Verharzung. DC an der Luft zu Hydrolyse

Umsetzung von (XV) mit Me₃SnH: Je 2.5 mMol werden im NMR-Röhrchen (mit Stanniol umwickelt) gemischt. Nach 24 h (20°) ist noch keinerlei Reaktion eingetreten (NMR). 10 Min. Bestrahlen mit der Tageslichtlampe HPL 125N führt zu einem Gemisch, das mit dem voranstehend beschriebenen identisch ist

(VII): Unter Lichtausschluss wird eine Mischung aus 4.9 g (50 mMol) Propiolsäure-äthylester, 5.43 g (25 mMol) HgO und (zur Bindung von H₂O) 3 g aktiviertem Molekularsieb (3 Å) in 40 ml absol. Benzol 4 Tage bei 20° gerührt. Das feste Reaktionsprodukt wird in einer möglichst kurzen Extraktionsapparatur durch 6 h Kochen mit Benzol herausgelöst. Ausbeute 8.2 g (83%), farbl Festprodukt, Zers. P. 98–102° (Gef. C, 31.16; H, 2.35; Hg, 50.5, Mol.-Gew. 395 (Mass-Spektr.); C₁₀H₁₀O₄Hg (394.8) Ber.: C, 30.50; H, 2.56; Hg, 50.9%). IR: ν 2160, 1710 cm^{-1} (C≡C, CO₂Et). NMR (C₆H₆): CH₂: τ 3.21 (qu), CH₃: 6.32 (t).

Die entsprechende Umsetzung mit Propiolsäure-methylester führt in 60% Ausbeute zu Hg(C≡C-CO₂Me), Schmp. 164°. (Gef. C, 26.6; H, 1.73; Hg, 54.2 C₈H₆O₄Hg (366.7) Ber.: C, 26.30; H, 1.65; Hg, 54.70%). IR: ν 2155, 1710 cm^{-1} (C=C, CO₂Me).

(X): Die Mischung aus 1.74 g (10 mMol) Ph-C≡C-CO₂Et und 3.72 ml (30 mMol) Me₃SnH in 2 ml Hexan wird bei 25° langsam mit 4.72 g (15 mMol) t-Bu₂Hg, 1 M in Hexan, versetzt. Nach 1 h wird von 2.55 g Hg (85%) abgehebert. Die Ausgangsverbindung ist nicht mehr nachzuweisen. Me₆Sn₂ und Lösgm werden abdestilliert Ausbeute: 3.95 g (79%). NMR: SnMe₃: τ 10.13 und 9.95 (s), CH₃: τ 8.77 (t), CH₂: τ 5.84 (qu), Ph: τ 3.06 (Multiplett), kein C=C-H. Integration: Gef. 17/3/1.8 ber 18/3/2/5; $J(^{117/119}Sn-CH)$: 47.0 und 49.5 Hz.

Hydrolyse zu (XI) + (XII): 4 ml konz. HCl/EtOH (1/1), 2 h am Rückfluss Nach dem Aufarbeiten wird mittels präp. DC (Kieselgel Merck 2 mm; Hexan/Eisessig/Benzol 5/1/9) aufgetrennt: (XI) (GC, IR, NMR), (XII), farbl Kristalle Schmp. 86–88° (Gef.: C, 44.11; H, 5.05, Mol.-Gew. 360 (MS-Spektr.); C₁₃H₁₇O₂SnCl (359.4) Ber.: C, 43.45; H, 4.77% IR: ν 1640, 1570, 770 cm^{-1} (CO₂Et, C=C, Sn-C). NMR (CCl₄): SnMe₂Cl: τ 9.25 (s), CH₃: τ 8.65 (t), CH₂: 5.70 (qu), C=C-H: 3.39 (s), Ph: 2.7 (s) Integration: Gef. 6/3/2.1/4.6; ber. 6/3/2/1/5; $J(^{117/119}Sn-CH)$: 70 und 73 Hz.

Im eingengten Rohprodukt der Hydrolyse lässt sich das Molverhältnis (XI)/(XII) 1/1 bestimmen (NMR).

(XIV): Eine Mischung von 1.81 (4.5 mMol) (XIII) und 1.42 g (4.5 mMol) t-Bu₂Hg in Hexan wird bei 0° mit 1.24 ml (10 mMol) Me₃SnH versetzt und auf 20° angewärmt. Neben quant Hg-Abscheidung erhält man 1.24 g (96.5%) eines farbl Öles, Sdp. 58°/0.1 mm IR: ν 2135 cm^{-1} (C≡C). Vergleich: (XIII) 2140 cm^{-1} , Ph-C≡

C-H 3300 und 2110 cm^{-1} . NMR (CCl_4): SnMe_3 : τ 9.74 (s), Ph: 2.85 (Multipllett, unregelmässig), kein C=C-H. Integration: Gef. 9/5, ber. 9/5; $J(^{117/119}\text{Sn}-\text{CH})$: 57.5 und 60.5 Hz.

(XV): Zu einer Aufschlammung von 3.94 g (10 mMol) (VII) in einer Lösg. von 3.15 g (10 mMol) t-Bu₂Hg in 15 ml Benzol werden nach 3 h bei 20° langsam 2.48 ml (20 mMol) Me₃SnH gegeben. Nach 12 h wird von 3.64 g Hg (91%) abgehebert. Rohprodukt (XV), Sdp. 100°/10⁻² mm. IR: ν 2140, 1710 cm^{-1} (C≡C, CO₂Et). NMR: Me₃Sn: τ 9.65 (s), CH₃: 8.80 (t), CH₂: 5.85 (qu). Integration: Gef 9/3.3/2, ber. 9/3/2; $J(^{117/119}\text{Sn}-\text{CH})$: 59 und 62 Hz.

Umsetzung von (Allyl)₂Hg mit Me₃SnH

1.43 g (5 mMol) der Hg-Verbindung werden mit 0.62 ml (5 mMol) Me₃SnH 1 h bei 0°, dann 12 h bei 20° gerührt. Hg-Abscheidung 0.76 g (76%). Propen entsteht als einziges Gas (GC) neben Me₃SnAll in ca. 75% Ausbeute. NMR: Me₃Sn: τ 9.91 (s), CH₂: 7.04 (d), C=CH₂: 4.17 (qu), C=CH: τ 2.9 (Multipllett). Integration: Gef. 8.5/2/2/1, ber. 9/2/2/1; $J(^{117/119}\text{Sn}-\text{CH})$: 51 und 53 Hz

Umsetzung von Cl₃C-Hg-CCl₃¹⁶ mit Me₃SnH

1.09 g (2.5 mMol) der Hg-Verbindung werden in 2 ml Benzol bei 0° mit 0.32 ml (2.5 mMol) Me₃SnH in 1 ml Benzol versetzt Hg-Abscheidung 0.45 g (90%). NMR (Benzol): Me₃Sn: τ 9.65 (s), Cl₃C-H: 3.8 (s). Integration: Gef 9/1, ber. 9/1. $J(^{117/119}\text{Sn}-\text{CH})$: 55.8 und 59.2 Hz. (Me₃SnCl unter den gleichen Bedingungen: 56.8 und 59.8 Hz). Nach Ref. 17 als Me₃SnCCl₃ identifiziert.

DANK

Wir danken Frau D. Latzke, Herrn E. Lieberknecht und Herrn K.-H. Schwarz für geschickte experimentelle Mitarbeit, Herrn Dr. H.-P. Ritter für MS-spektroskopische Analysen und ISOTOP-Berechnungen¹⁰, mehreren Mitarbeitern des Instituts für Analysen und Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für wertvolle Chemikalien.

LITERATUR

- 1 U Blaukat und W P Neumann, *J Organometal Chem*, 49 (1973) 323, dort frühere Zitate
- 2 W P Neumann und U Blaukat, *Angew Chem*, 81 (1969) 625; *Angew Chem Int Ed Engl*, 8 (1969) 611
- 3 G Neumann und W P Neumann, *J. Organometal Chem*, 42 (1972) 277, dort frühere Zitate
- 4 N S Vyazankin, G A Razuvaev und O. A. Kruglaya, *Z. Chem*, 11 (1971) 53, dort frühere Zitate
- 5 C. Eaborn, A R Thompson und D R M Walton, *Chem. Commun*, (1968) 1051
- 6 T N Mitchell, *Vth Intern Conf Organometal Chem* Moskau, 1971, *Abstr* Vol I, S 55
- 7 J N Mitchell, *J Organometal Chem*, 38 (1972) 17
- 8 N. S Vyazankin, O A. Kruglaya, E N Gladyshev, M. N Bochkarev und B I Petrov, *Vth Intern Conf Organometal Chem* Moskau, 1971, *Abstr* Vol I, S 224
- 9 G S. Kalnina, O A Kruglaya, B I Petrov und N S Vyazankin, *Izv. Akad Nauk SSSR, Ser Khim*, 9 (1971) 2101
- 10 H.-P Ritter, *Teil der Dissertation, Program ISOTOP*, Universität Dortmund, 1972 H.-P Ritter und W. P Neumann, *J Organometal Chem.*, 56 (1973) 199
- 11 W P Neumann und J. Pedain, *Justus Liebigs Ann Chem.*, 672 (1964) 34

- 12 Übersicht W. P. Neumann, *Die Organische Chemie des Zinns*, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart, 1968
W. P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin*, Wiley, London, 1970, dort weitere Zitate
- 13 B. I. Petrov, O. A. Kruglaya, N. S. Vyazankin, B. I. Martynov, S. R. Sterlin und B. L. Dyatkin, *J. Organometal Chem.*, 34 (1972) 299.
- 14 R. Zahradnik und H.-P. Ritter, Privatmitteilung, zit. bei Ref. 10
- 15 T. F. Schaaf und J. P. Oliver, *J. Organometal Chem.*, 32 (1971) 307
- 16 R. Robson und I. E. Dickson, *J. Organometal Chem.*, 15 (1968) 7
- 17 A. G. Davies und T. N. Mitchell, *J. Organometal Chem.* 6 (1966) 568