

NOTE

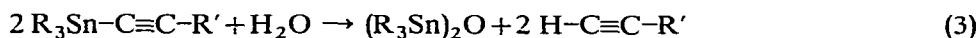
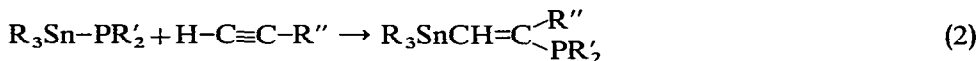
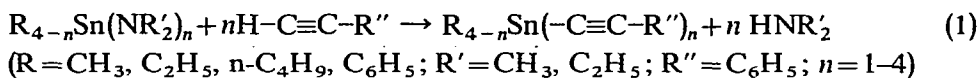
SPALTUNG DER ZINN-STICKSTOFFBINDUNG: (PHENYLALKINYL)STANNANE

JÖRG LORBERTH

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg (Deutschland)

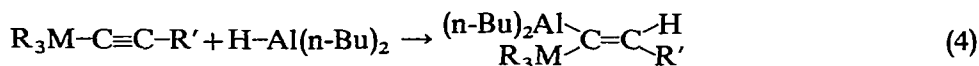
(Eingegangen den 28. Oktober 1968)

Alkynylverbindungen des vierwertigen Zinns der allgemeinen Formel $R_3Sn(-C\equiv C-)_nR'$ sind in grosser Zahl durch Variation der Liganden R und R' (z.B. R = Alkyl, Aryl, R' = H, Halogen, Alkyl, Aryl, SiR_3 etc.) sowie in Form von Polyacetylderivaten mit $n=2$ bzw. 3 beschrieben worden. In Ergänzung zu den bisherigen Darstellungsmethoden lassen sich Alkynylstannane einfach und in guten Ausbeuten durch Spaltung der Zinn-Stickstoffbindung mit Acetylenen $H-C\equiv C-R$ nach (1) synthetisieren²⁻⁴; das homologe Sn-P-System der Organozinnphosphine reagiert hingegen unter Addition an die $-C\equiv C-$ Bindung⁵ nach (2):



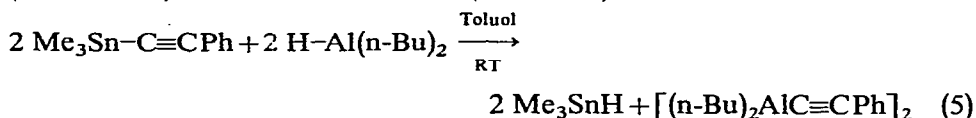
Nach (1) wurden die in Tabelle 1 aufgeführten (Phenylalkinyl)stannane dargestellt; bei den erhaltenen Verbindungen handelt es sich um hellgelbe Flüssigkeiten bzw. Öle sowie um farblose, kristalline Festsubstanzen, die nach (3) leicht der Hydrolyse unterliegen und in Gegenwart von Sauerstoff am Licht langsam zu braunschwarzen Produkten zersetzt werden. Verb. (I)–(XIII) halten nach unseren Erfahrungen auch erheblicher thermischer Beanspruchung stand, wobei allerdings die Stabilität in der Reihe $R_3Sn-C\equiv CPh > R_2Sn(-C\equiv CPh)_2 > RSn(-C\equiv CPh)_3 \cong Sn(-C\equiv CPh)_4$ stark abnimmt. Die beiden letztgenannten Verbindungstypen können bei erhöhten Temperaturen brisante Zersetzung erleiden (siehe Versuchsteil).

Eisch *et al.*⁶ erhielten durch Hydroaluminierung von Organosilicium- bzw. Organogermanium-acetylderivaten Isomergemische von *cis,trans*-organometallsubstituierten Olefinen nach (4). Lässt man $Me_3Sn-C\equiv CPh$ und Di-*n*-butylalan nach (5) bei Raumtemperatur in einem inerten Lösungsmittel miteinander reagieren, so tritt Spaltung der Sn-C \equiv C-Bindung ein:



(M = Si, Ge;)

(cis + trans)



Die Ursache für den Reaktionsablauf nach (5) dürfte wohl in der Abnahme der molaren Bindungsenergie $E(M-C)$ vom Silicium zum Zinn zu suchen sein, die von 68 Kcal/Mol für Si-C auf 48 Kcal/Mol für Sn-C absinkt⁷ und damit einen vergleichbaren Wert zu $E(Sn-H)$ 50 Kcal/Mol, geschätzt für Trialkylstannane⁸, annimmt. Auch das Entstehen des stabilen, dimeren Organoalan-acetylderivats⁹ dürfte diesen Reaktionsablauf begünstigen. Kinetische Untersuchungen über elektrophile Spaltungsreaktionen an Organozinn-acetylenverbindungen¹⁰ erbrachten einen relativ geringen Wert für die Aktivierungsenergie $E_{Akt.} \sim 12-13$ Kcal/Mol, die zur Spaltung der Sn-C \equiv C-Bindung benötigt wurde, verglichen mit $E_{Akt.} \sim 25$ Kcal/Mol für die Spaltung der Sn-C-Bindung in Tetraphenylzinn. Reaktion (5) lässt sich somit als elektrophile Spaltung der Zinn-Kohlenstoffbindung in Organozinn-acetylen-derivaten durch die Lewisäure $HAL(nBu)_2$ interpretieren.

Die Untersuchungen der IR-Spektren (Tabelle 1) beschränkten sich auf eventuell vorhandene Änderungen von $\nu(C\equiv C)$, wie sie in asymmetrisch substituierten Acetylenen zu erwarten wären. Überraschenderweise erwies sich $\nu(C\equiv C)$ in den Verb. (I)-(XIII) als ziemlich lagekonstant und im Vergleich zu $HC\equiv CPh$ erwartungsgemäss nach höheren Wellenzahlen hin verschoben. Die Abweichungen vom Mittelwert bei 2140 cm^{-1} zu niederen [Verb. (IV)] und zu höheren [Verb. (XIII)] Frequenzen lagen im Bereich von $10-18\text{ cm}^{-1}$.

TABELLE 1

(PHENYLALKINYL)STANNANE $R_{4-n}Sn(-C\equiv CPh)_n$

Verbindung	Sdp. (°C/mm) (Schmp., °C)	$\nu(C\equiv C)$ (cm^{-1}) ^a	Ausbeute (%d. Th.)
(I) $Me_3SnC\equiv CPh$	Farbl. Flüss., er- starrt b.Raumtemp. 110-120/1 (45-50)	2140	80
(II) $Me_2Sn(-C\equiv CPh)_2$	Farbl. Krist. (85-87)	2135	80-90
(III) $MeSn(-C\equiv CPh)_3$	Farbl. Krist. (95-98)	2140	90
(IV) $Et_3SnC\equiv CPh$	Hellg. Flüss. 70-75/0.1	2122	65-70
(V) $Et_2Sn(-C\equiv CPh)_2$	Hellg. Flüss. 180-182/0.1	2138	70
(VI) $EtSn(-C\equiv CPh)_3$	Gelbes Öl 180/0.1 (Zers.)	2142	70-80
(VII) $Bu_3SnC\equiv CPh$	Hellg. Flüss. 130-135/0.1	2130	70-80
(VIII) $Bu_2Sn(-C\equiv CPh)_2$	Gelbes Öl 150-155/0.01	2138	50-60
(IX) $BuSn(-C\equiv CPh)_3$	Farbl. Krist. (72-73)	2138	80-90
(X) $Ph_3SnC\equiv CPh$	Gelbes Öl, erstarrt b.Raumtemp. 240-245/0.1 (40-45)	2140	30-40
(XI) $Ph_2Sn(-C\equiv CPh)_2$	Gelbe Krist. (40-45)	2138	60-70
(XII) $PhSn(-C\equiv CPh)_3$	Hellg. Krist. (180) (Zers.)	2140	80
(XIII) $Sn(-C\equiv CPh)_4$	Farbl. Krist. (171) (Zers.)	2150	80-90

^a Vgl. in $Ph-C\equiv C-H$; $\nu(C\equiv C)$ 2110 cm^{-1} .

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN VON (PHENYLALKINYL)STANNANEN R_{4-n}Sn(-C≡CPh)_nGemessen an 20-proz. Lösungen in CCl₄ mit ca. 1% TMS als internem Standard; chemische Verschiebungen δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

Verb.	δ[Sn(CH ₂) _n CH ₃]	δ(o-H ₅ C ₆ C≡C)	δ(m,p-H ₅ C ₆ C≡C)	J(¹¹⁷ Sn-CH ₃)	J(¹¹⁹ Sn-CH ₃)
(I)	-0.17	-7.17	-7.03	54.0	56.0
(II)	-0.32	-7.51	-6.96	70.0	74.0
(III)	-0.47	-7.37	-6.93	74.0	77.0
(IV)	-1.28	-7.30	-7.18	80.0	84.0
(V)	-1.40	-7.41	-7.24	100.0	104.5
(VI)	-1.44	-7.49	-7.30	142.0	150.0
(VII)	-0.93	-7.36	-7.24	^a	
(VIII)	-0.93	-7.47	-7.05	^a	
(IX)	-0.95	-6.99	-6.83	^a	
(XIII)		-7.54	-7.30		

^a Nicht aufgelöstes Multipllett/oder im Multipllett liegend. Die Verbindungen (X)-(XII), Ph_{4-n}Sn(-C≡CPh)_n, ergeben komplizierte Multiplets im Bereich zwischen -7.10 und -7.50 ppm, sie werden deshalb hier nicht aufgeführt. Vgl. Ph-C≡C-H: δ(o-H₅C₆) -7.24, δ(m,p-H₅C₆) -7.28, δ(C≡C-H) -2.94 ppm.

Die ¹H-NMR-Daten zeigen für die chemische Verschiebung δ[Sn-(CH₂)_n-CH₃] nur geringfügige Änderungen innerhalb der Reihen (Tabelle 2), maximal bis zu 0.3 ppm, und spiegeln so den schwachen Anisotropieeffekt der -C≡C-Gruppe wieder. (Phenylalkinyl)äthylstannane zeigen wiederum das typische "inverse Äthylspektrum"¹¹.

Auch die Veränderungen der chemischen Verschiebung δ(C≡C-C₆H₅) waren klein und betragen innerhalb der Reihen für o-C₆H₅ bis zu 0.24 ppm, für m,p-C₆H₅ bis zu 0.41 ppm; auffällige Regelmässigkeiten traten nicht auf.

Spin-Spin-Kopplungen ^{117,119}Sn-C≡C-C-H konnten an den Verbindungen (I)-(XIII) nicht beobachtet werden, traten jedoch in einer Reihe anderer Alkinylstannane in der Grössenordnung von 5-34 Hz auf¹².

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Infrarot-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 225, Protonenresonanzspektren mit einem Varian HA-100 Gerät gemessen.

Die in Tabelle 1 beschriebenen (Phenylalkinyl)stannane (I)-(XIII) wurden auf nachstehende Weise dargestellt: (Dialkylamino)stannane wurden unverdünnt in die Reaktion eingesetzt und mit frisch destilliertem Phenylacetylen (ca. 10-proz. Überschuss) mehrere Stunden erwärmt. Der Reaktionsumsatz wurde durch Titration des abdestillierten Dialkylamins bestimmt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvak. bei Raumtemperatur wurden flüssige Verbindungen fraktioniert destilliert, Festsubstanzen aus Benzol/Pentan umkristallisiert. Sublimation war durch Zersetzung immer mit erheblichen Substanzverlusten verbunden.

Die Destillation von n-BuSn(-C≡CPh)₃ bei ca. 180° im Hochvak. führte zur explosionsartigen Zersetzung der Verbindung; bei Alkinylstannanen mit mehr als zwei -C≡C-Gruppen im Molekül muss daher vor destillativer Aufarbeitung gewarnt werden.

TABELLE 3

UMSETZUNG VON (DIALKYLAMINO)BUTYLSTANNANEN $Bu_{4-n}Sn(NR'_2)_n$ MIT PHENYLACETYLEN

Aminostannan			Verbindung		
			Nr.	Ausb.	
	(g)	(mMol)			(g)
Bu_3SnNEt_2	9.0	25.0	(VII)	7.2	74.0
$Bu_2Sn(NEt_2)_2$	9.2	24.4	(VIII)	8.0	75.5
$BuSn(NEt_2)_3$	5.0	12.8	(IX)	4.9	80.0
$Sn(NEt_2)_4$	7.4	18.2	(XIII)	8.5	89.5

TABELLE 4

ANALYSENWERTE VON (PHENYLALKINYL)BUTYLSTANNANEN (VII)–(IX) UND (XIII)

Verb.	%C		%H		%Sn	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
(VII)	61.53	61.50	8.15	8.38	30.43	30.55
(VIII)	66.25	64.86	6.45	7.43	27.31	26.70
(IX)	70.19	69.39	5.00	5.14	24.82	24.69
(XIII)	73.46	70.37	3.82	3.87	22.78	23.55

Umsetzung von $Me_3SnC\equiv CPh$ mit $HAl(n-Bu)_2$

8.3 g (31.4 mMol) Verb. (I) wurden in 20 ml Toluol gelöst und in einer auf 5 mm evakuierten Apparatur tropfenweise mit 4.45 g (31.4 mMol, 5.5 ml) $n-Bu_2AlH$ (ρ 0.81 g/ml) versetzt. Bei Raumtemperatur trat lebhaft Gasentwicklung ein und eine flüchtige Verbindung konnte abkondensiert werden, die auf Grund ihres Dampfdruckes, des IR-Spektrums [$\nu(Sn-H)$ 1812 cm^{-1}] und des 1H -NMR-Spektrums als Me_3SnH identifiziert wurde; $\delta(SnCH_3)$ –0.08 ppm (Dublett); $\delta(SnH)$ –4.65 ppm (Multipllett); $J(^{117,119}Sn-CH_3)$ 54.5 und 56.5 Hz; $J(^{117,119}Sn-H)$ 1664 und 1746 Hz. Ausbeute: 4.5 g (mit Spuren von Toluol verunreinigt); Theorie 5.16 g.

Anschliessend wurde das Toluol bei Raumtemperatur im Vak. abgezogen. Das zurückbleibende gelbe Öl zeigte eine $-C\equiv C$ -Absorptionsbande bei 2065 cm^{-1} , die gegenüber der Verb. (I) um 75 cm^{-1} nach niederen Wellenzahlen verschoben ist und für Verbindungen des Typs $(R_2AlC\equiv CR')_2$ beobachtet werden kann. Auch das 1H -NMR-Spektrum war mit dieser Formulierung im Einklang. Bei Destillation trat ab 140° (0.01 mm) starke Dunkelfärbung der Substanz ein, so dass auf weitere Fraktionierung verzichtet werden musste.

DANK

Herrn Professor H. NÖTH möchte ich für die Förderung dieser Arbeit herzlich danken; die experimentelle Mitarbeit von Frau STÖCKERT wird dankend anerkannt. Die Farbwerke Hoechst AG., Werk Gendorf, stellten in grosszügiger Weise Organozinnverbindungen zur Verfügung.

LITERATUR

- 1 D. SEYFERTH UND R. B. KING, *Annual Surveys of Organometallic Chemistry*, vols. 1–3, Elsevier Amsterdam, 1964–1966.
- 2 K. JONES UND M. F. LAPPERT, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 358.
- 3 J. LORBERTH, Diplomarbeit, München 1962.
- 4 J. SATGÉ, M. LESBRE UND M. BAUDIT, *Compt. Rend.*, 259 (1964) 473.
- 5 H. SCHUMANN, P. JUTZI UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 912.
- 6 J. J. EISCH UND M. W. FOXTON, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) P24.
- 7 H. A. SKINNER, *Advan. Organometal. Chem.*, 2 (1965) 99.
- 8 W. P. NEUMANN, *Die organische Chemie des Zinns*, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1. Aufl., 1967.
- 9 E. A. JEFFERTY UND T. MOLE, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 393.
- 10 M. LE QUAN UND P. CADIOT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 35, 45.
- 11 J. LORBERTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 111.
- 12 M. P. SIMONNIN, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 155.

J. Organometal. Chem., 16 (1969) 327–331