

Journal of Organometallic Chemistry, 102 (1975) 291–295
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ORGANOZINNVERBINDUNGEN

XXVII*. ÜBER CYCLOPENTADIENYLZINN(IV)-HALOGENIDE UND IHRE KOMPROPORTIONIERUNGSREAKTIONEN

ULRICH SCHRÖER**, HANS-JOACHIM ALBERT und WILHELM P. NEUMANN*

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund, D 46 Dortmund 50, Postfach 50 05 00 (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Juni 1975)

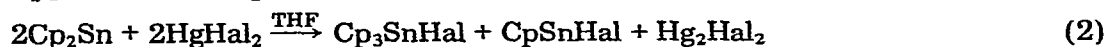
Summary

Cyclopentadienyltin(IV) halides Cp_nSnHal_{4-n} (Hal = Cl, Br, I) can be prepared by stoichiometric alkylation of $SnHal_4$, some also by halogenation of Cp_2Sn . They undergo, one with another, surprisingly fast and complete comproportionation reactions, in the case of $SnCl_4$ within a few seconds even at $-60^\circ C$.

Zusammenfassung

Cyclopentadienylzinn(IV)-halogenide Cp_nSnHal_{4-n} (Hal = Cl, Br, J) sind durch stöchiometrische Alkylierung von $SnHal_4$, manche auch durch Halogenierung von Cp_2Sn erhältlich. Untereinander gehen sie überraschend schnelle und vollständige Komproportionierungen ein, mit $SnCl_4$ selbst bei $-60^\circ C$ innerhalb weniger Sekunden.

Für Untersuchungen über Cyclopentadienylzinnverbindungen [3] benötigten wir Cyclopentadienylzinn(IV)-halogenide Cp_nSnHal_{4-n} , die bis dahin offenbar unbekannt waren. Wir stellten sie her nach Gl. 1-3. Bei genauer Einhaltung der Stöchiometrie entstanden nur die angegebenen Produkte. In Benzol als Lösungsmittel bildet sich bei Reaktion 2 aus $CpSnHal$ gemäss Gleichgewichtsreaktion 2a [4] Cp_2Sn und geht in Lösung; $SnHal_2$ fällt zusätzlich aus.



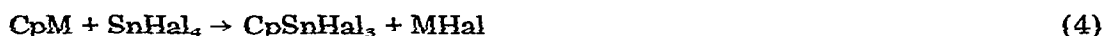
* Für XXVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Teilweise Inhalt der Diplomarbeit U. Schröer, Ref. 2.



(Hal = Cl, Br, J)

Insbesondere aber alkylierten wir die entsprechenden Zinntetrahalogenide mit Cyclopentadienylnatrium oder -magnesiumbromid in Benzol, Gl. 4-6.



(M = Na, MgBr; Hal = Cl, Br, J)

Vollständige Alkylierung führt zu dem schon bekannten Cp_4Sn .

Überraschend war, dass (bei genauer Einhaltung der Stöchiometrie) jeweils nur eine einzige Zinnverbindung nachzuweisen war, nämlich die erwartete. Niedriger und höher alkylierte Zinnverbindungen als Begleitstoffe, wie sie bei entsprechenden Reaktionen mit anderen Alkyl- oder Arylresten auftreten [5], sind hier nicht vorhanden (Fehlergrenze der NMR-Spektroskopie 3%).

Da eine derartige Selektivität der stufenweisen Alkylierung am Zinn kaum anzunehmen ist, vermuteten wir als Erklärung für den unerwarteten Befund die rasche Komproportionierung der verschiedenen Alkylierungsstufen. Diese müsste dann allerdings im Falle der Cyclopentadienylzinnverbindungen wesentlich rascher ablaufen als bei allen anderen bisher untersuchten Alkyl- oder Arylzinnverbindungen.

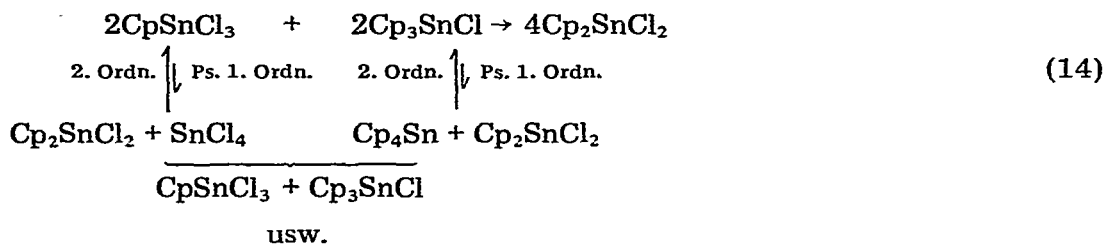
Komproportionierungen haben auch zur technischen Darstellung von Organozinn-halogeniden seit Jahrzehnten Bedeutung [6]. Ihre Einzelstufen wurden aufgeklärt [5], über deren Kinetik und Reaktionsmechanismus ist jedoch noch sehr wenig bekannt [5,7]. Tatsächlich fanden wir, dass die folgenden Umsetzungen beim Mischen stöchiometrischer Mengen entsprechender Partner ungewöhnlich rasch verlaufen: Sie sind bei 37°C in benzolischer Lösung innerhalb von 45 sec beendet.



Besonders bemerkenswert ist die Geschwindigkeit der Reaktion 8, die im Falle analoger Alkylzinnverbindungen kaum oder gar nicht, mit Vinyl- oder Phenylzinnverbindungen nur unter wesentlich verschärften Bedingungen abläuft [5].

Wir verfolgten die Umsetzungen mittels NMR (über die entsprechenden NMR-Daten, s. [3]). Schwierigkeiten bereitete hierbei zunächst die Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Cp-Protonen sowohl von der Temperatur als auch vom Mischungsverhältnis der Partner, ferner die Lichtempfindlichkeit der Verbindungen. Diese ist besonders ausgeprägt bei den Trihalogeniden, doch lassen sich auch diese in Lösung bei 0°C unter Lichtausschluss wochenlang aufbewahren.

ging man in den wenigen bisher untersuchten Beispielen von reinen Organozinnhalogeniden aus, zumindest beim Erwärmen geringe Mengen der mit der Ausgangsverbindung im Gleichgewicht stehenden höher und niedriger alkylierten Zinnhalogenide [5,7]. Da nach unseren Ergebnissen sich solche Gleichgewichte im Falle von Cyclopentadienylzinn(IV)-Verbindungen sehr rasch einstellen, ist für eine Komproportionierungsreaktion, z.B. gemäss Gl. 7, ein wesentlich komplizierteres System ins Auge zu fassen, s. Gl. 14.



Da in diesem System die Reaktion zwischen Cp_4Sn und SnCl_4 zweifellos die schnellste ist, kommt ihr hier vielleicht entscheidende Bedeutung zu. Ähnliches gilt für die anderen voranstehend angeführten Beispiele.

Zur Klärung des tatsächlichen Mechanismus sind kinetische Untersuchungen unerlässlich. Ihnen sind im vorliegenden Fall durch die Empfindlichkeit der Cyclopentadienylzinn(IV)-Verbindungen und die sehr komplizierten NMR-Spektren, die in reagierenden Gemischen häufig nicht auswertbar sind, Grenzen gesetzt. Dieses Problem soll nach ersten Ansätzen [7] mit Hilfe von einfacheren Alkylresten am Zinn weiteruntersucht werden.

Experimenteller Teil

Cp_2Sn stellten wir nach Lit.-Vorschrift [8] dar. Lösungsmittel wurden über LiAlH_4 getrocknet und unter Ar gehandhabt. Trocknung und Nachreinigung von Schweissargon geschah über Oxisorbsäulen ®. Direkte Belichtung der Cyclopentadienylzinn(IV)-halogenide musste wegen deren Lichtempfindlichkeit vermieden werden.

Umsetzung von Cp_2Sn (Gl. 1-3)

Unter Lichtausschluss setzten wir eine Lösung von Chlor (3.48 mmol) in Benzol mit Cp_2Sn (865 mg; 3.48 mmol) in Benzol bei 5-10°C um. Dabei entstand fast ausschliesslich Cp_2SnCl_2 . Analog erhielten wir Cp_2SnBr_2 . Weiterhin lösten wir je 0.54 mmol Cp_2Sn (134 mg) und J_2 (137 mg) in 5 ml THF bei 20°C. Es entstand nur Cp_2SnJ_2 (NMR). Wir gaben je 2.81 mmol Cp_2Sn (700 mg) und HgBr_2 (1.01 g) zusammen. Beim Versetzen mit 10 ml THF ging CpSnBr neben Cp_3SnBr in Lösung. Analog verliefen die Umsetzungen mit HgCl_2 und HgJ_2 ; letztere Reaktion war erst nach 6 h vollständig. Mit Benzol als Lösungsmittel ging Cp_2Sn neben Cp_3SnBr in Lösung; SnBr_2 fiel zusammen mit Hg_2Br_2 aus. Nach Mischen äquimolarer Mengen Cp_2Sn und SnCl_4 in Benzol zentrifugierten wir SnCl_2 ab. Die Lösung enthielt nur Cp_2SnCl_2 (NMR).

Umsetzung von SnHal_4 (Gl. 4-6)

SnHal_4 in benzolischer Lösung reagierte in den angegebenen genauen molaren Mengen mit den vorgelegten Cyclopentadienylmetallverbindungen (Na-

Verbindung fest oder in THF-Lösung; Mg-Verbindung in Et₂O). Nach halbstündigem Rühren bei ca. 20°C wurde eingengt und die benzolische Lösung, die nur das gewünschte Produkt (NMR) enthält, nach Abzentrifugieren der Metallhalogenide i. Vak. vom Lösungsmittel befreit (20°C/10⁻³ Torr). Die Cyclopentadienylzinn(IV)-halogenide fielen als zähe gelbliche Öle an. Charakterisierung geschah durch CH-Analysen, NMR-Spektren [3] und Halogenidtitration in THF/H₂O. Massenspektren zeigten charakteristische Fragmente.

Beispielhaft seien die folgenden Analysen gegeben. Gef. für Cp₂SnCl₂: C, 37.33; H, 3.19; Cl, 22.20. C₁₀H₁₀SnCl₂ (319.6) ber.: C, 37.56; H, 3.13; Cl, 22.17%. Gef. für Cp₃SnCl: C, 51.21; H, 4.17; Cl, 10.00. C₁₅H₁₅SnCl (349.1) ber.: C, 51.60; H, 4.29; Cl, 10.11%. Gef. für Cp₂SnBr₂: C, 29.01; H, 2.17; Br, 38.97. C₁₀H₁₀SnBr₂ (408.7) ber.: C, 29.39; H, 2.47; Br, 39.11%. Gef. für Cp₂SnJ₂: C, 23.33; H, 1.98. C₁₀H₁₀SnJ₂ (502.7) ber.: C, 23.89; H, 2.00%.

Komproportionierungsreaktionen (Gl. 7-13)

Lösungen der Reaktionspartner in Benzol, THF, Et₂O oder Toluol versetzten wir in den angegebenen molaren Mengen miteinander, anfangs bei ca. 20°C, die NMR-Messungen erfolgten bei 37°C. Nachfolgend wurden die vorgekühlten Komponenten in Toluol bei -70°C gemischt und die Messungen ab -60°C begonnen. Bei einigen Reaktionen erwärmten wir zur vollständigen Umsetzung im Kernresonanzgerät auf die angegebenen Temperaturen und verfolgten dabei den Reaktionsablauf.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für wertvolle Chemikalien.

Literatur

- 1 R. Knocke und W.P. Neumann, Justus Liebigs Ann. Chem., (1974) 1486.
- 2 U. Schröer, Diplomarbeit, Universität Dortmund, 1972.
- 3 H.-J. Albert und U. Schröer, J. Organometal. Chem., 60 (1973) C6.
- 4 K.D. Bos, E.J. Bulten und J.G. Noltes, J. Organometal. Chem., 39 (1972) C52.
- 5 Übersicht: W.P. Neumann, Die Organische Chemie des Zinns, F. Enke, Stuttgart, 1967. The Organic Chemistry of Tin, John Wiley, London, 1970.
- 6 A. Bokranz und H. Plum, Fortschr. Chem. Forsch., 16 (1971) 365.
- 7 W.P. Neumann, Ann. N.Y. Acad. Sci., 159 (1969) 56.
- 8 E.O. Fischer und H. Grubert, Z. Naturforsch. B, 11 (1956) 758; E. Weiss, Z. Anorg. Allgem. Chem., 287 (1956) 236; L.D. Dave, D.F. Evans und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1959) 3684.