

Journal of Organometallic Chemistry, 187 (1980) 305–319
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DIORGANOSTYRYLZINNCHLORIDE

H. SCHUMANN*, G. RODEWALD, U. RODEWALD,

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)

J.L. LEFFERTS und J.J. ZUCKERMAN

Department of Chemistry, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma 73019 (U.S.A.)

(Eingegangen den 28. August 1979)

Summary

Diorganotin dichlorides R_2SnCl_2 ($R = CH_3, C_4H_9, C_6H_5, p-CH_3C_6H_4$) and 1,1-dichloro-1-stannacyclohexane react with the *p*-styryl Grignard reagent to form mixtures containing the tetraorganotin compounds R_2Sty_2Sn ($Sty = styryl$) and diorganostyryltin chlorides which can be separated by column chromatography and characterized by IR, NMR, Mössbauer and mass spectroscopy.

Zusammenfassung

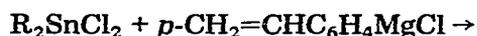
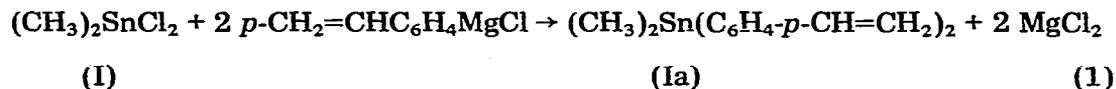
Diorganozinndichloride R_2SnCl_2 ($R = CH_3, C_4H_9, C_6H_5, p-CH_3C_6H_4$) und 1,1-Dichloro-1-stannacyclohexan reagieren mit *p*-Styrylmagnesiumchlorid unter Bildung von Gemischen aus Zinntetraorganylen R_2Sty_2Sn ($Sty = Styryl$) und Diorganostyrylzinnchloriden, die sich säulenchromatographisch trennen und durch IR, NMR, Mössbauer und Massenspektren charakterisieren lassen.

Zur gezielten Synthese polymerer Organozinnverbindungen mit funktionellen Gruppen am Zinn benötigt man als Grundbausteine monomere, polymerisierbare Organozinnhalogenide. Solche Monomeren, die über die Vinylgruppen der *para*-Styrylsubstituenten polymerisiert werden können, stellen Diorganostyrylzinnchloride dar, die bei der Umsetzung von Diorganozinnchloriden mit *para*-Styryl-grignard-Verbindungen im Gemisch mit Zinntetraorganylen gebildet werden sollten. Die Reindarstellung solcher Verbindungen gelang bis jetzt noch nicht. In der Regel konnten aus solchen Reaktionen nur die vollständig alkylierten Diorganodistyrylstannane bzw. Disproportionierungsprodukte davon isoliert werden [1]. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an Hybridkatalysatorsystemen interessierten uns die Reindarstellung und die Eigenschaften verschiedener Diorganostyrylzinnchloride.

Darstellung und Eigenschaften

Von den bisher bekannten Darstellungsmethoden für Verbindungen des Typs $R_2R'SnCl$ [2] erwies sich nur die Reaktion von Diorganozinndichloriden mit *para*-Styrylmagnesiumchlorid als geeignet, da nur in diesem Fall die milden Reaktionsbedingungen mit der geringen thermischen Stabilität der Reaktionsprodukte in Einklang zu bringen sind. Da neben dem gesuchten Produkt $R_2StySnCl$ auch immer das vollständig arylierte Produkt R_2Sty_2Sn entsteht [3,4], war eine gute Trennmethode von ausschlaggebender Bedeutung. In unserem Fall konnte die Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit grossem Erfolg eingesetzt werden, da die thermisch instabilen Verbindungen eine Destillation oder Umkristallisation nicht monomer überstehen.

Dimethylzinndichlorid (I) reagiert in Tetrahydrofuran mit *p*-Styrylmagnesiumchlorid exotherm. Nach Hydrolyse und Absaugen von ausgefallenem Magnesiumchlorid gelingt es nach Chromatographie nur Dimethyl-distyrylzinn (Ia) in 54% Ausbeute zu isolieren. Dibutyl-, Diphenyl- und Ditolylzinnchlorid, sowie 1,1-Dichloro-1-stannacyclohexan bilden dagegen Gemische aus Diorganodistyrylstannanen und Diorganostyrylzinnchloriden, die säulenchromatographisch leicht zu trennen sind. Di-*p*-tolyl-*p*-styrylzinnchlorid (Vb) komproportioniert jedoch unter den Bedingungen während seiner Reinigung. Spektroskopisch kann gezeigt werden, dass im Gemisch neben Vb auch *p*-Tolyl-di-*p*-styrylzinnchlorid (Vc) vorhanden ist.



(II–V)



(IIa–Va)

(IIb–Vb)



(Vc)

(II, IIa, IIb: R = C₄H₉;

III, IIIa, IIIb: R = C₆H₅;

IV, IVa, IVb: R₂ = (CH₂)₅;

V, Va, Vb, Vc: R = *p*-CH₃C₆H₄)

Unter gleichen Bedingungen reagiert *p*-Tolylzintrichlorid (VI) mit *p*-Styrylmagnesiumchlorid unter Bildung eines Gemisches, aus dem chromatographisch 5.3% Va und 10% einer Mischung aus Vb und Vc isoliert werden können. Der verbleibende Rückstand, der sich nicht weiter auftrennen lässt, und der leicht polymerisiert, enthält auch *p*-Styryl-*p*-tolylzinndichlorid (VIa), wie sich spektroskopisch nachweisen lässt. Eine Isolierung dieser Substanz in reiner Form gelang jedoch nicht. Auch aus dem Reaktionsgemisch von SnCl₄ und *p*-Styrylmagnesiumchlorid kann nur Tetra-*p*-styrylzinn als einzige monomere Verbindung

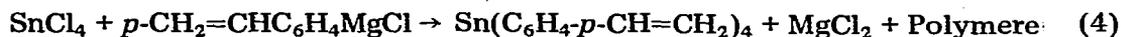
neben polymerem Harz gewonnen werden.



(VI)



(VIa)



(VII)

Die Zinntetraorganyle Ia, IIa, IIIa und das Triorganozinnchlorid IIb sind farblose, viskose Flüssigkeiten, die nur sehr schwer in monomerer Form haltbar sind. Wegen ihrer starken Neigung zur Polymerisation war auch im Hochvacuum (10^{-6} torr) eine Bestimmung des Siedepunktes nicht möglich. Während sie bei -30 bis -25°C längere Zeit unverändert aufbewahrt werden können, bilden sich bei Raumtemperatur rasch glasklare, spröde Polymere. Die kristallinen Verbindungen IVa, Va, IIIb, IVb, Vb, Vc und VII sind in Substanz dagegen auch bei Raumtemperatur über Monate haltbar. Sie lassen sich mit Ausnahme von IIIb aus Benzin 30/70 mit geringen Verlusten umkristallisieren. Die Zinntetraorganyle sind alle gegenüber Sauerstoff und Wasser stabil. Demgegenüber hydrolysieren die Organozinnhalogenide langsam in neutraler Lösung, schnell im alkalischen Medium unter Bildung der entsprechenden Organozinnhydroxide bzw. -oxide.

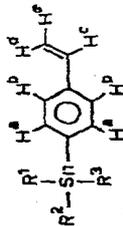
Spektroskopische Untersuchungen

Von den neuen Verbindungen wurden Infrarot- und Raman-Spektren jeweils in Substanz aufgenommen. Neben den zahlreichen Schwingungen der Phenyl- und Alkylgruppen interessieren besonders die Absorptionsbanden der Vinylgruppe und der Zinn-Chlor-Valenzschwingung. In beiden Fällen findet man eine weitgehende Lagekonstanz. So variiert die $\nu(\text{C}=\text{C})$ zwischen 1625 cm^{-1} bei Ia, IIa, IIIa, IIIb und VII und 1630 cm^{-1} bei IIb, IVa, IVb, Va und Vb. Auch die $\nu(\text{Sn}-\text{Cl})$ zeigt nur eine geringe Abhängigkeit von den weiteren Substituenten am Zinnatom, wie die Werte von 325 cm^{-1} (IIIb, VIa), 330 cm^{-1} (IIb, Vb) und 340 cm^{-1} (IVb) zeigen.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln, die mit etwas TMS als internem Standard versetzt waren, aufgenommen. Bei einer Messfrequenz von 270 MHz gelang es auch, den Aromatenbereich der Arylzinnverbindungen genügend gut aufzulösen und die einzelnen Signale den verschiedenen Protonen zuzuordnen (Tabelle 1–4). Es konnten jedoch nicht in allen Fällen die sehr aussagekräftigen $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten-Signale identifiziert werden. Die Substitution einer Alkyl- oder Arylgruppe in den Tetraorganozinnverbindungen durch Chlor und der damit verbundene Elektronenzug führt zu einer Verschiebung der Signale zu tieferem Feld. Auch zeigen die $^{117/119}\text{Sn}-\text{H}_{\text{Aryl}}$ -Kopplungskonstanten die erwartete Zunahme. Die Signale für das Produktgemisch Va, Vb, Vc zeigen keine Aufspaltung, das Integral der ^1H -Aromatensignale variiert jedoch vom erwarteten Verhältnis 1/2 für Styryl/Tolyl bis zu 1/1.

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN Ia, IIa, IIb UND VON CH₂=CHC₆H₄Cl
(Varian XL 100-15 (100 MHz), Bruker WH 270 (270 MHz), δ in ppm, J in Hz^a)



(Ia: R¹ = R² = CH₃(H^f), R³ = Sty in CDCl₃/TMS)

(IIa: R¹ = R² = C₆H₅(H^g), R³ = Sty in CDCl₃/TMS)

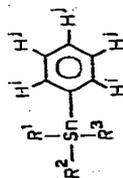
(IIb: R¹ = R² = C₆H₅(H^g), R³ = Cl in CDCl₃/TMS)

	CH ₂ =CHC ₆ H ₄ Cl			Ia			Ia ^b			IIa			IIb				
	δ	J ₁	δ	J ₁	J ₂	δ	J ₁	J ₂	δ	J ₁	J ₂	δ	J ₁	J ₂	δ	J ₁	J ₂
H _a	7.27		7.47d	8	46				7.46	8	42	7.53	8	50			
H _b	7.27		7.98dd	8; 1.5					7.34dd	8; 1.5		7.44d	8(br)				
H _c	6.63dd	18; 11	6.69dd	18; 11		6.60dd	17.5; 10.5		6.69dd	18; 10.5		6.70dd	17.5; 11				
H _d	6.64dd	18; 1	5.76dd	18; 1		5.63dd	17.5; 1.1		5.76dd	18; 1		5.79dd	17.5; 1				
H _e	6.21	11; 1	5.23dd	11; 1		5.09dd	10.9; 1.1		5.23dd	10.5; 1		5.28dd	11; 1				
H _f			0.50s		53.5 ^c												
					66.0												
H _g									1.59m ^d	7.5		1.72m ^d	7.5				
									1.81m	7.5		1.43m	7.5				
									0.87tr	7.5		0.61tr	7.5				

^a J₁ = ³J(HCCH); J₂ = ²J(HCSn) bzw. ³J(HCCSn) bzw. ³J(HCCSn). ^b Literaturwerte, gemessen in C₆H₁₂/TMS [5]. ^c Kopplung mit ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn. ^d Spektrum ist nicht nach 1. Ordnung aufzulösen.

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN IIIa, IIIb UND VII (Varian XL 100-15 (100 MHz), Bruker WH 270 (270 MHz), δ in ppm, J in Hz^a)



(IIIa: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Sty}$, $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ in CDCl_3/TMS)

(IIIb: $\text{R}^1 = \text{Sty}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$, $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ in CDCl_3/TMS)

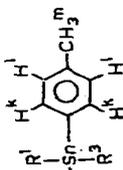
(VII: $\text{Sn}(\text{Sty})_4$ in CDCl_3/TMS)

	IIIa		IIIb		VII	
	δ	J_1	δ	J_1	δ	J_1
Ha	7.56d	8	7.66d	8	7.56d	8
Hb	7.42dd	8; 1.5	7.49	8(br)	7.43d	8(br)
Hc	6.71dd	17.5; 11	6.72dd	18; 11	6.72dd	18; 11
Hd	5.77dd	17.5; 1	5.81dd	18; 1	5.79dd	18; 1
He	5.26dd	11; 1	5.31dd	11; 1	5.27dd	11; 1
Hf	7.58m		7.64m			
Hg	7.38m		7.54m			
		J_2	J_2	J_2	J_2	J_2
		48	61	61	47	47

^a $J_1 = {}^3J(\text{HOCH})$; $J_2 = {}^3J(\text{HOCSn})$.

TABELLE 3

¹H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN Va, Vb, Vc, Via UND VON (CH₃)₂Sn(C₆H₄-p-CH₃)₂ (Varian XL 100-15 (100 MHz), Bruker WH 270 (270 MHz), δ in ppm, J in Hz^a)

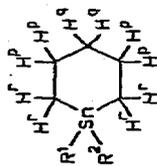
(Va: R¹ = R² = Sty, R³ = Tol in CDCl₃/TMS)(Vb: R¹ = Sty, R² = Cl, R³ = Tol in CDCl₃/TMS)(Vc: R¹ = R³ = Sty, R² = Cl in CDCl₃/TMS)(Via: R¹ = R² = Cl, R³ = Sty in CDCl₃/TMS)

	Va			Vb, Vc			Via			(CH ₃) ₂ Sn(C ₆ H ₄ -p-CH ₃) ₂ ^b		
	δ	J_1	J_2	δ	J_1	J_2	δ	J_1	J_2	δ	J_1	J_2
H ^a	7,61d	8;	48	7,60d	8	61	7,64d					
H ^b	7,46dd	8; 1,5		7,51dd ^a	8; 1,5		7,52d					
H ^c	6,76dd	18; 11		6,76dd	17,5; 11		6,70dd					
H ^d	5,83dd	18; 1		5,84dd	17,5; 1		5,83d					
H ^e	5,80dd	11; 1		5,84dd	11; 1		5,85d					
H ^f										0,45		52,8 ^c
H ^k	7,45d	7,5	60	7,56d	7,5	67	7,56d	8	81	7,33		54,7
H ^l	7,27d	7,5(br)		7,31dd	7,5; 0,7		7,32d	8(br)		7,05		
H ^m	2,41s			2,41s			2,38s			2,28		

^a $J_1 = {}^3J(\text{HCCH})$; $J_2 = {}^2J(\text{HCsn})$ bzw. ${}^3J(\text{HCCSn})$, ^b Literaturwerte [6], ^c Kopplung mit ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn.

TABELLE 4

$^1\text{H-NMR}$ -DATEN DER VERBINDUNGEN IV, IVa, IVb UND VON $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_5$ (Varian XL 100-15 (100 MHz), Druker WH 270 (270 MHz), δ in ppm, J in Hz^a)



(IV: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Cl}$, in CDCl_3/TMS)

(IVa: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Sty}$, in CDCl_3/TMS)

(IVb: $\text{R}^1 = \text{Sty}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$ in CDCl_3/TMS ; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ bei $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_5$ in CDCl_3/TMS)

IV	IVa			IVb			$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_5$		
	δ	J_1	J_2	δ	J_1	J_2	δ	J_1	J_2
H ^a				7.51d	8	45	7.53d	8	60
H ^b				7.39d	8(br)		7.45d	8(br)	
H ^c				6.70dd	18; 11		6.71dd	18; 11	
H ^d				5.76dd	18; 1		5.79dd	18; 1	
H ^e				5.22dd	11; 1		5.29dd	11; 1	
H ^f	2.15m			1.92m		77	2.06m		
H ^g	1.62m	149		1.65m		51	1.63m		
H ^h	1.98tr	7	76	1.38tr	6.5	51	1.54tr	7.5	61 ^b
									6.5
									7.53m
									7.32m
									1.93m
									1.55m
									1.38tr
									6.5
									44
									78
									52

^a $J_1 = ^3J(\text{HCCH})$; $J_2 = ^2J(\text{HCSn})$ bzw. $^3J(\text{HCCSn})$, ^b Geschätzt.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden in CDCl_3 gegen TMS als inneren Standard vermessen (Tabelle 5–7). Die starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der π -Elektronendichte des betreffenden Kohlenstoffatoms macht den Einfluss des Substituenten auf olefinische und aromatische Systeme deutlich. Die geringe Tieffeldverschiebung von C^f von 1 bis 2 ppm beim Ersatz von Organosubstituenten des Zinns durch Chlor zeigt die erwartete geringe Beeinflussung des π -Elektronensystems der *para*-ständigen Doppelbindung. Die elektronische Situation und damit ihre erwartete Reaktivität entspricht also der der einfachen *para*-substituierten organischen Styrylverbindungen.

Einen sehr deutlichen Einfluss hat die elektronische Situation am Zinn auf die Absorption der Kohlenstoffatome des Stannacyclohexanringes in IV, IVa, IVb (Tabelle 7). Hier zeigt C^a eine starke Tieffeldverschiebung, wenn die Zahl der elektronegativen Substituenten am Zinn zunimmt. C^z zeigt dagegen in gleicher Substitutionsrichtung eine Hochfeldverschiebung. Die Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}^{117/119}\text{Sn})$ folgen ansonsten der bekannten Reihe bei langkettigen Alkylzinnverbindungen. So ist $^1J(^{13}\text{C}^{117/119}\text{Sn})$ grösser als $^3J(^{13}\text{C}^{117/119}\text{Sn})$ und diese wiederum grösser als $^2J(^{13}\text{C}^{117/119}\text{Sn})$.

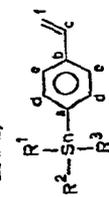
Zur Aufnahme der ^{119}Sn -NMR-Spektren dienten Lösungen der Verbindungen in CDCl_3 oder C_6D_6 mit Tetramethylzinn als externem Standard. Über den Einfluss sterischer und elektronischer Effekte auf die chemische Verschiebung des ^{119}Sn -Kernes ist noch wenig Definiertes bekannt. Der Vergleich der Verschiebungswerte der neuen Verbindungen mit denen bekannter Verbindungen gleicher Koordinationszahl und mit Substituenten ähnlicher sterischer und elektronischer Auswirkung liefert jedoch einen weiteren Beweis für Struktur und Zusammensetzung der Verbindungen [8–10] (Tabelle 8).

Olefinische Doppelbindungen geben sich in zinnorganischen Verbindungen nicht in der Mössbauer-Spektroskopie zu erkennen, wenn sie im Molekül weit vom Zinnatom entfernt sind [18]. Aus diesem Grunde ist z.B. die Isomerieverschiebung von VII in Tabelle 9 nicht zu unterscheiden von jener des Tetra-*p*-tolylzinn. Ausserdem kann die Quadrupolaufspaltung in Systemen des Typs $\text{R}_n\text{SnR}'_{4-n}$ nicht aufgelöst werden, wenn R eine einfache organische Gruppe darstellt, was sich darin ausdrückt, dass in den gemischt substituierten Alkyl- und Aryl-styrylzinnverbindungen keine auflösbare Aufspaltung der Resonanzen beobachtet wird. Wir fanden, dass die Isomerieverschiebungen dieser Derivate fast völlig denen der symmetrischen Tetraorganozinnverbindungen gleichen. Nur bei der Substitution von Chloratomen ändern sich die Mössbauer-Parameter. Die merkbare Veränderung ist in diesem Fall eine Folge der grösseren Elektronegativität des Halogens, der Gegenwart der freien Elektronenpaare an diesem, direkt an Zinn gebundenen Substituenten und der möglichen Änderung der Struktur um das Zinn [19]. So konnten wir kürzlich zeigen, dass Trimethylzinnchlorid über Cl-Brücken assoziiert unter Bildung eines eindimensionalen Polymeren mit trigonal bipyramidalen SnC_3 -Einheiten im festen Zustand [20], während Triphenylzinnchlorid als diskretes Monomer im Kristall existiert [21].

In den Massenspektren der dargestellten Verbindungen lässt sich der Molekülpeak einwandfrei identifizieren. Das Spektrum des Substanzgemisches Vb, Vc zeigt die Signale der beiden Verbindungen. Die Massenspektren bestätigen die beobachtete leichte Beweglichkeit der Arylliganden am Zinn. Sind mehrere Arylliganden direkt am Zinn gebunden, so treten sehr starke Signale für die

TABELLE 5

¹³C-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN Ia, IIa, IIb UND VON CH₂=CHC₆H₄Cl UND (CH₃)₃SnC₆H₄CH=CH₂ (Varian CFT 20 (25,144 MHz), δ in ppm, J in Hz)^a



(Ia: R¹ = R² = CH₃, R³ = Sty in CDCl₃/TMS)

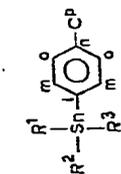
(IIa: R¹ = R² = CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, R³ = Sty in CDCl₃/TMS)

(IIb: R¹ = R² = C₄H₉, R³ = Cl, in CDCl₃/TMS)

	Ia		IIa		IIb		CH ₂ CH=C ₆ H ₄ Cl		(CH ₃) ₃ SnSty ^b	
	δ	J ₃	δ	J ₃	δ	J ₃	δ	J ₃	δ	δ
C ^a	140,24		140,19		140,23		138,51		141,05	
C ^b	137,84	10,6	137,71	14	138,85		136,11	12,4	137,32	
C ^c	136,92		137,01		135,65		135,72		137,02	
C ^d	136,38	37,6	137,01	35	135,66		128,68	16,8	135,58	
C ^e	136,38	48,7	128,03	44	125,40		127,40	55,1	125,67	
C ^f	113,92		113,78		114,68		114,32		113,22	
C ^g	1,58	995 ^c								
		416								
Ch			29,00		27,81			25,4		
Cl			27,36		26,79			66,9		
Cj			13,65		13,55					
Ck			10,40		17,77					
								364 ^c		
								381		

^a J₃ = ¹J(CSn), bzw. ²J(CCSn), bzw. ³J(CCCSn), bzw. ⁴J(CCCCSn), bzw. ⁵J(CCCCSn). ^b Für (CH₃)₃SnSty Literaturwerte [5]. ^c Kopplung mit ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn.

TABELLE 6

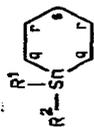
¹³C-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN IIIa, IIIb, Va, Vb, Vc UND VII (Varian CFT 20 (25,144 MHz), δ in ppm, J in Hz)^a(IIIa: R¹ = R² = Sty, R³ = C₆H₅ in CDCl₃/TMS)(IIIb: R¹ = Sty, R² = Cl, R³ = C₆H₅ in CDCl₃/TMS)(Va: R¹ = R² = Sty, R³ = Tol in CDCl₃/TMS)(Vb: R¹ = Sty, R² = Cl, R³ = Tol in CDCl₃/TMS)(Vc: R¹ = R³ = Sty, R² = Cl in CDCl₃/TMS)

	IIIa		IIIb		Va		Vb, Vc		VII	
	δ	J_3								
C ^a	138,43		138,33		130,32				138,43	
C ^b	137,61		137,29		137,69	11			138,43	10,8
C ^c	136,88		136,26		136,31		130,49		136,79	
C ^d	137,46	38,8	136,26	51,4	137,35	37,8	130,43	51,2	137,37	38,4
C ^e	126,40	53,1	126,77	65,5	126,32	52,3	126,79	65,2	126,41	52,7
C ^f	114,37		115,31		114,29		115,25		114,35	
C ^l	137,05		139,59		138,87	10,9				
C ^m	137,26	36,6	136,05	49,2	137,11	38,8	136,05	52		
C ⁿ	129,21	11,8	130,43	12,6	137,35					
C ^o	128,72	51,6	129,12	63,6	129,50	53,1	129,04	65,4		
C ^p					21,42		21,51			

^a J_3 = ¹J(CSn), bzw. ²J(CCSn), bzw. ³J(CCCSn), bzw. ⁴J(CCCCSn). Weitere Signale bei Vb, Vc ohne eindeutige Zuordnung bei 139,63, 140,49 und 140,59 ppm.

TABELLE 7

^{13}C -NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN IV, IVa, IVb UND VON $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_5$ UND $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_5$ [7] (Varian CFT 20 (25.144 MHz), δ in ppm, J in Hz a)



IV	IVa		J_3	IVb		$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_5$		$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_5$	
	δ	J_3		δ	J_3	δ	J_3	δ	J_3
C ^a	139,33		448,8	139,15					
C ^b	137,89		11,4	138,58					
C ^c	136,92			136,44					
C ^d	136,92		36,4	135,64	50,9				
C ^e	126,06		47,7	126,48	61,7				
C ^f	113,97			115,00					
C ^g						139,54	454,0		
C ^h						136,71	35,3		
C ⁱ						128,54	10,4		
C ^j						128,31	46,4		
C ^k	27,89	372,2		18,76	334,0	10,45	323,1	10,8	322,1
C ^l	28,41	390,8		27,32	348,2	27,92	388,3	28,6	29,6
C ^m	29,64	37,7		30,97	35,6	32,00	30,5	32,3	46,4
C ⁿ		104,3			68,0		51,8		

$^a J_3 = {}^1J(\text{CSn})$, bzw. ${}^2J(\text{CCSn})$, bzw. ${}^3J(\text{CCCSn})$, bzw. ${}^4J(\text{CCCCSn})$.

TABELLE 8

^{119}Sn -NMR-DATEN DER NEUEN ORGANOZINNVERBINDUNGEN IM VERGLEICH MIT LITERATURWERTEN BEKANNTER DERIVATE (Bruker SXP 4-100, (37.272 MHz), δ in ppm gegen $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, J in Hz)

Verbindung	δ	Lösungsmittel	Literatur
$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	-137	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ (100°C)	[9]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{Sty})_2$ (IIIa)	-126.2	C_6D_6	diese Arbeit
$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	-120	geschätzt	[8]
$\text{Sn}(\text{Sty})_4$ (VII)	-123.9	C_6D_6	diese Arbeit
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{Sty})_2$ (Va)	-122.3	C_6D_6	diese Arbeit
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_5$	-107.7	C_6D_6	diese Arbeit
$(\text{Sty})_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_5$ (IVa)	-106.2	C_6D_6	diese Arbeit
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn-CH-CH}_3$	-95.5 -90.2	C_6D_6	diese Arbeit
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{Sty})_2$ (IIa)	-69.4	CDCl_3	diese Arbeit
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-65.9	ohne LM	[9]
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-59.8	ohne LM	[9]
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{Sty})_2$ (Ia)	-56.2	C_6D_6	diese Arbeit
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$	-48	$\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[9]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Sty})\text{SnCl}$ (IIIb)	-44.6	C_6D_6	diese Arbeit
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ (III)	-39.6		
$(\text{Tol})_x(\text{Sty})_{3-x}\text{SnCl}$ (Vb, Vc)	-37.7	C_6D_6	diese Arbeit
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ (III)	-32	CH_2Cl_2	[9]
$(\text{Tol})(\text{Sty})\text{SnCl}_2$ (VIa)	-21.1	C_6D_6	diese Arbeit
$\text{Cl}(\text{Sty})\text{Sn}(\text{CH}_2)_5$ (IVb)	+61.0	CDCl_3	diese Arbeit
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{Sty})\text{SnCl}$ (IIb)	+80.1	C_6D_6	diese Arbeit
$\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_5$ (IV)	+114.2	CDCl_3	diese Arbeit

TABELLE 9

^{119}mSn -MÖSSBAUER-DATEN VON STYRYLZINN(IV)-VERBINDUNGEN BEI 77 K ^a

Verbindung	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	Literatur
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	1.19–1.59 ^b	0		[11–13]
$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$	1.30–1.35 ^b	0		[11–13]
$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	1.15–1.40 ^b	0		[11–13]
$\text{Sn}(\text{Tol})_4$	1.30	0		[14]
$\text{Sn}(\text{Sty})_4$ monomer (VII)	1.18	0	1.38	diese Arbeit
polymer	1.18	0	1.62	diese Arbeit
	1.20	0	1.35	diese Arbeit
$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ ^c monomer	1.30 ± 0.05	0	1.20	[15]
polymer	1.25 ± 0.05	0	1.20	[15]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ polymer	1.40			[16]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}(\text{Sty})$ monomer	1.30 ± 0.08	0		[17]
polymer	1.30 ± 0.08	0		[17]
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{Sty})_2$ polymer (Ia)	1.13	0		diese Arbeit
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{Sty})_2$ (IIa)	1.33	0	1.38	diese Arbeit
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{Sty})_2$ (IIIa)	1.29	0	1.26	diese Arbeit
$(\text{Tol})_2\text{Sn}(\text{Sty})_2$ monomer (Va)	1.23	0	1.62	diese Arbeit
polymer	1.21	0	1.35	diese Arbeit
$(\text{Sty})_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_5$ (IVa)	1.22	0	1.42	diese Arbeit
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{Sty})\text{SnCl}$ (IIb)	1.42	3.30	1.66/1.66	diese Arbeit
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Sty})\text{SnCl}$ (IIIb)	1.37	2.23	1.53/1.53	diese Arbeit
$(\text{Tol})_2(\text{Sty})\text{SnCl}$ (Vb)	1.37	2.37	1.11/1.11	diese Arbeit
$\text{Cl}(\text{Sty})\text{Sn}(\text{CH}_2)_5$ (IVb)	1.46	3.58	1.19/1.20	diese Arbeit

^a Gemessen gegen eine $\text{Ca}^{119}\text{mSnO}_3$ -Quelle (New England Nuclear Corp.), die auch als Standard in einem Ranger Engineering Mössbauer Spektrometer benutzt wurde. Die Genauigkeit von IS und Halbwertsbreite betragen ± 0.02 mm/s, von QS ± 0.04 mm/s. ^b In der Literatur angegebener Bereich [11–13].

^c Nicht angegebenes Isomeres.

Ionen $(R-R')^+$, $(R-R)^+$ und $(R'-R')^+$ auf mit $R, R' = C_6H_5, p-CH_3C_6H_4$ und $CH_2=CHC_6H_4$. Entsprechende Signale für $R, R' =$ Alkylgruppen werden nicht beobachtet, da Aryle einer wesentlich leichteren Bindungsspaltung unterliegen als Alkyle [22]. Ein Ligandenaustausch, wie er bei dem Gemisch Vb, Vc auftritt, ist deshalb bei Verbindungen mit Alkylsubstituenten nicht zu beobachten. Der Substituent Cl wirkt zusätzlich stark mobilisierend. Ein entsprechender Austausch wird weder bei IVa noch bei Va beobachtet. Bei dem Stannacyclohexan-derivat III wird ein Austausch von vornherein ausgeschlossen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältig von O_2 und H_2O befreitem Argon in unter Vacuum ausgeheizten Apparaturen durchgeführt.

Dimethyldistyrylzinn (Ia). Aus 11.67 g (0.48 mol) Mg und 33.26 g (0.24 mol) *para*-Styrylchlorid, gelöst in 90 ml THF wird eine Grignard-Lösung bereitet. Diese wird zu einer Lösung von 52.72 g (0.24 mol) Dimethylzinndichlorid in 96 ml THF innerhalb von 1–1.5 h zugetropft. Man gibt 0.5 g *t*-Butylcatechol zum Ansatz und lässt über Nacht rühren. Nach dem Absitzen des $MgCl_2$ wird die klare Lösung abgefrittet und der Rückstand zweimal mit 150 ml Pentan gewaschen. Der nach Einengen der vereinigten organischen Phasen verbleibende Rückstand wird durch Chromatographie an einer mit Kieselgel 60 gefüllten Säule gereinigt. Mit Pentan/Ether-Gemischer lassen sich 22.89 g (53.7% d. Th.) Ia in Form einer farblosen bis schwach gelben viskosen Flüssigkeit isolieren, die im Kühlschrank zu farblosen Kristallen erstarrt. Schmp.: $8^\circ C$. Analysen: Gef.: C, 60.91; H, 5.64; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 353.2. $C_{18}H_{20}Sn$, ber.: C, 60.89; H, 5.68%; Mol-Masse, 355.1.

Dibutyldistyrylzinn (IIa) und Dibutylstyrylzinnchlorid (IIb). Darstellung analog aus 9.72 g (0.4 mol) Mg, 27.72 g (0.2 mol) *para*-Styrylchlorid und 60.8 g (0.2 mol) $(C_4H_9)_2SnCl_2$ (II) in 200 ml THF. Nach Rühren über Nacht wird im Vacuum das THF weitgehend entfernt und durch Toluol ersetzt. Mit verd. HCl hydrolysiert man unter Eiskühlung, trennt die Phasen und wäscht die wässrige Phase zweimal mit 150 ml Toluol. Nach Einengung der vereinigten organischen Phasen wird der Rückstand chromatographiert. Als erste Fraktion lassen sich 26.50 g (60.3% d. Th.) IIa und als zweite Fraktion 19.24 g (25.9% d. Th.) IIb auffangen. Analysen: IIa: Gef.: C, 65.42; H, 7.80; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 419. $C_{24}H_{32}Sn$, ber.: C, 65.63; H, 7.34%; Mol-Masse: 439.2. IIb: Gef.: C, 51.26; H, 6.65; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 370. $C_{16}H_{25}ClSn$, ber.: C, 51.73; H, 6.78%; Mol-Masse, 371.5.

Diphenyldistyrylzinn (IIIa) und Diphenylstyrylzinnchlorid (IIIb). Analog aus 7.29 g (0.3 mol) Mg, 20.79 g (0.15 mol) *para*-Styrylchlorid, 51.6 g (0.15 mol) III in 60 ml THF. Elution von der Säule durch Benzin 30/70 - Diethylether. Ausbeute: 13.9 g (38.6% d.Th.) IIIa, Schmp.: 105 bis $106^\circ C$ und 32.6 g (52.8% d.Th.) IIIb, Schmp.: 71.5 bis $72^\circ C$. Analysen: IIIa: Gef.: C, 70.61; H, 5.10; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 476. $C_{28}H_{24}Sn$, ber.: C, 70.18; H, 5.05%; Mol-Masse, 479.2. IIIb: Gef.: C, 58.42, H, 4.22; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 389. $C_{20}H_{17}ClSn$, ber.: C, 58.37; H, 4.16%; Mol-Masse, 411.5.

1,1-Dichlorstannacyclohexan (IV). 40 g (0.116 mol) aus III, $Br(CH_2)_5Br$ und Mg dargestelltes 1,1-Diphenylstannacyclohexan werden nach Lösen in 40 ml

Dioxan mit trockenem HCl-Gas behandelt. Es tritt sofort starke Erwärmung ein. Man erhitzt 1 h auf 80 bis 85°C und destilliert anschliessend das Dioxan mit dem gebildeten Benzol ab. Aus dem Rückstand destillieren 28.5 g (96.3% d.Th.) IV als farblose Flüssigkeit, die im Tiefkühlschrank zu farblosen Kristallen erstarrt. Siedep.: 67 bis 68°C/0.1 Torr. Analysen: Gef.: C, 23.14; H, 4.06; $C_5H_{10}Cl_2Sn$, ber.: C, 23.12; H, 3.88%.

1,1-Distyrylstannacyclohexan (IVa) und 1-Chlor-1-styrylstannacyclohexan (IVb). Analog zu IIIa, IIIb aus 13.0 g (0.05 mol) IV, 6.93 g (0.05 mol) *para*-Styrylchlorid und 2.43 g (0.1 mol) Mg in einer Mischung aus 500 ml Pentan und 250 ml Diethylether. Chromatographie unter Argon. Ausbeute: 1.27 g (12.9% d.Th.). IVa als farblose viskose Flüssigkeit, die beim Versuch der Destillation polymerisiert und 5.8 g (35.4% d.Th.) IVb in Form langer Nadeln. Schmp.: 47 bis 47.5°C. Analysen: IVa: Gef.: C, 62.96; H, 6.21. $C_{21}H_{24}Sn$, ber.: C, 63.82; H, 6.12%. IVb: Gef.: C, 48.70; H, 4.89; $C_{13}H_{17}ClSn$, ber.: C, 47.67; H, 5.23%.

Ditolyldistyrylzinn (Va), Ditolylstyrylzinnchlorid (Vb) und Tolyldistyrylzinnchlorid (Vc). Analog aus 74.37 g (0.2 mol) V, 27.72 g (0.2 mol) *para*-Styrylchlorid und 9.72 g (0.4 mol) Mg ein 150 ml THF. Ausbeute 12.51 g (24.6% Th.) Va in Form farbloser Kristalle, Schmp.: 134.5 bis 135.5°C und 48.3 g (ca. 55% d.Th.) einer Mischung aus Vb und Vc. Analyse: Va: Gef.: C, 71.42, H, 5.31; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 508. $C_{30}H_{28}Sn$, ber.: C, 71.04; H, 5.56%; Mol-Masse, 507.3.

Tolylstyrylzindichlorid (VIa). Analog aus 158.4 (0.5 mol) VI, 69.3 g (0.5 mol) *para*-Styrylchlorid und 24.3 g (1 mol) Mg in einer Mischung aus 2 l Pentan und 1 l Diethylether. Bei der Chromatographie werden erhalten: 6.76 g Va, und 22 g des Gemisches aus Vb und Vc, sowie 65.5 g einer nicht auftrennbaren Flüssigkeit (Polymerisation beim Versuch der Destillation), in der IR- und NMR-spektroskopisch VIa nachgewiesen werden kann.

Tetra-p-styrylzinn (VII). Analog Ia aus 52.1 g (0.2 mol) $SnCl_4$, 19.45 g (0.8 mol) Mg und 55.44 g (0.4 mol) *para*-Styrylchlorid in 150 ml THF. Ausbeute 16.2 g (30.5% d.Th.) VII, Schmp.: 83 bis 84°C. Analysen: Gef.: C, 72.34; H, 5.32; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 528. $C_{32}H_{28}Sn$, ber.: C, 72.35; H, 5.31%; Mol-Masse, 531.3.

Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (H.S.) und dem Office of Naval Research (J.J.Z.) für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Wir danken ebenfalls der NATO Scientific Affairs Division für ein Stipendium. Die Untersuchungen wurden ausserdem durch Sondermittel im Rahmen der Partnerschaft zwischen der Technischen Universität Berlin und der University of Oklahoma gefördert.

Literatur

- 1 J.G. Noltes, H.A. Budding und G.J.M. van der Kerk, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79 (1960) 408.
- 2 H. Schumann und I. Schumann, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage*, Bd. 26, 29, 30; Zinn-Organische Verbindungen, Berlin, Heidelberg, New York, 1975, 1976, 1976.

- 3 G.J.M. van der Kerk und J.G.A. Luijten, *J. Appl. Chem.*, 11 (1961) 37.
- 4 G.J.M. van der Kerk und J.G.A. Luijten, *J. Appl. Chem.*, 6 (1956) 49.
- 5 G.K. Hamer, J.R. Reat und W.F. Reynolds, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 897.
- 6 M.R. Kula, E. Amberger und K.K. Mayer, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 634.
- 7 H.G. Kuivila, J.L. Considine, R.H. Sarma und R.J. Mynott, *J. Organometal. Chem.*, 111 (1976) 179.
- 8 P.J. Smith und L. Smith, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 7 (1973) 11.
- 9 J.D. Kennedy und W. Mc Farlane, *Revs. Silicon, Germanium, Tin, Lead Comps.*, 1 (1974) 235.
- 10 V.S. Petrosyan, *Progr. NMR Spectrosc.*, 11 (1977) 115.
- 11 J.J. Zuckerman, *Advan. Organometal. Chem.*, 9 (1970) 21.
- 12 P.J. Smith, *Organometal. Chem. Rev.*, A, 5 (1976) 373.
- 13 J.N.R. Ruddick, *Revs. Silicon, Germanium, Tin, Lead Comps.*, 2 (1976) 115.
- 14 S.R.A. Bird, J.D. Donaldson, S.A. Keppie und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 1311.
- 15 A.Yu. Aleksandrov, O.Yu. Okhlobystin, L.S. Polak und V.S. Shpinel, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 157 (1964) 934.
- 16 V.V. Khrapov, Candidate Dissertation, Inst. Chem. Phys., Acad. Sci, USSR, Moskau 1965; zitiert in: V.I. Goldanskii und R.H. Herber, *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1968.
- 17 V.V. Khrapov, V.I. Goldanskii, A.K. Prokofev und R.G. Kostyanovskii, *Zh. Obshch. Khim.*, 37 (1967) 3; *J. Gen. Chem. USSR*, 37 (1967) 1.
- 18 C.H.W. Jones, R.G. Jones, P. Partington und R.M.G. Roberts, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 201.
- 19 J.A. Zubieta und J.J. Zuckerman, *Progr. Inorg. Chem.*, 24 (1978) 251.
- 20 M.B. Hossain, J.L. Lefferts, K.C. Molloy, D. van der Helm und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chim. Acta*, 36 (1979) L409.
- 21 N.G. Bokii, G.N. Zahkarova und Yu.T. Struckhov, *J. Struct. Chem. USSR*, 11 (1970) 828.
- 22 D.B. Chambers, F. Glockling und M. Weston, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1759.