

ESR- UND ENDOR-UNTERSUCHUNGEN PARAMAGNETISCHER ZINNKOMPLEXE UND STRUKTURANALYSE VON 3,5-DI-*t*-BUTYL-1,2- PHENYLENDIOXI-BIS(*o*-TRIFLUORMETHYL-PHENYL)- (METHANOL)ZINN(IV)

Th. BUTTERS, K. SCHEFFLER, H.B. STEGMANN*, U. WEBER und W. WINTER

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 8. März 1984)

Summary

Triorganyltin compounds react with catechols in organic solvents in the presence of atmospheric oxygen to give at first paramagnetic complexes. The ESR and ENDOR spectra show ^1H , ^{19}F , ^{117}Sn and ^{119}Sn splittings. The hyperfine structures observed prove that the triorganyltin cations are chelated by *o*-benzosemiquinone. As the final product of these reactions, diamagnetic compounds can be isolated. As an example, the structure of 3,5-di-*t*-butyl-1,2-phenylenedioxy-bis(*o*-trifluoromethyl-phenyl)methanol-tin(IV) was determined by X-ray crystallography. The monomeric compound crystallizes in the space group $P\bar{1}$ with a 10.451, b 11.905, c 15.379 Å, α 96.42, β 104.17, γ 111.43° and $Z = 2$. The penta-coordinated tin atom is 0.5 Å above the phenylenedioxy plane, which occupies one equatorial and one axial coordination site. The second axial position is occupied by the solvent methanol.

Zusammenfassung

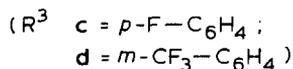
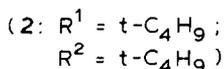
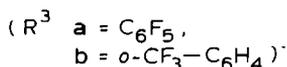
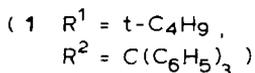
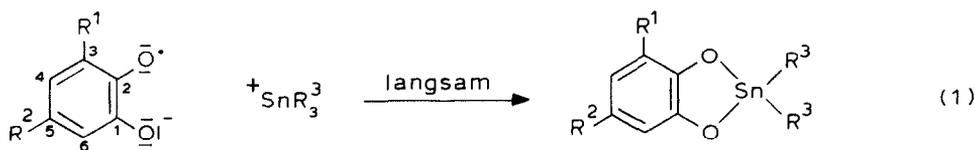
Triorganylzinnverbindungen reagieren mit Brenzcatechinen in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Luftsauerstoff zunächst zu paramagnetischen Komplexen. Die ESR- und ENDOR-Spektren zeigen ^1H -, ^{19}F - und ^{117}Sn - bzw. ^{119}Sn -Kopplungen. Diese Hyperfeinstrukturen beweisen, dass Triorganylzinnkationen von dem *o*-Benzosemichinon cheliiert werden. Als Endprodukte der Reaktion werden diamagnetische Verbindungen isoliert. Die Struktur wurde am Beispiel des 3,5-Di-*t*-butyl-1,2-phenylenedioxi-bis(*o*-trifluormethyl-phenyl)-(methanol)zinn(IV) bestimmt. Die monomere Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit a 10.451, b 11.905, c 15.379 Å, α 96.42, β 104.17, γ 111.43° und $Z = 2$. Das Zinnatom ist fünffach koordiniert und liegt um ca. 0.5 Å über der Ebene des äquatorial-axial gebundenen *o*-Phenylenedioxinges. Eine axiale Koordinationsstelle wird von einem Solvens-Methanol besetzt.

Einleitung

In einer früheren Arbeit konnten wir zeigen, dass Triorganylzinnhydroxide mit Brenzcatechinen in Gegenwart von Luftsauerstoff über paramagnetische Zwischenprodukte zu diamagnetischen Heterocyclen reagieren. Aussagen über die Art des intermediär auftretenden Zinnkations und die Struktur des diamagnetischen Endprodukts waren nicht möglich. Aus diesem Grunde haben wir fluor-substituierte Triarylzinnverbindungen als Reaktionskomponenten eingesetzt, die intermediär auftretenden Ionenpaare mit der Endor-Technik untersucht und von einem der Endprodukte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Paramagnetische Ionenpaare

Nach Vereinigung äquimolarer Lösungen der Brenzcatechine **1** und **2** mit den Triorganylzinnverbindungen **a**, **b**, **c**, **d** in Lösungsmitteln wie n-Hexan oder Toluol lassen sich völlig analog zu unseren früheren [1] Ergebnissen ESR-Signale beobachten. Diesen paramagnetischen Zinnkomplexen ordnen wir die Struktur von Ionenpaaren zu



Die Verbindungen **a** und **c** wurden als Trifluoracetate, **d** als Acetat und **b** als Oxid in die Reaktion eingesetzt.

Die Analyse der Spektren unter Verwendung der ENDOR-Technik liefert die in Tabelle 1 zusammengestellten Daten.

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Tatsache, dass bisher nicht beobachtete Wechselwirkungen mit den an das Zinn gebundenen organischen Resten bei den Systemen **1a** und **1b** als zusätzliche Aufspaltung nachgewiesen werden. Dass es sich hierbei um Kopplungen mit Fluorkernen handelt, beweisen die ENDOR-Untersuchungen. Die Vorzeichen der Protonen- und Sn-Kopplungskonstanten analoger Verbindungen wurden in einer früheren Arbeit [2] von uns bestimmt. Bei **1a** werden ausser den Protonen-Signalen, die symmetrisch um die Larmorfrequenz des freien Protons (14.25 MHz) auftreten, zwei weitere Linienpaare mit dem Zentrum 13.4 MHz entsprechend der Larmorfrequenz des Fluors aufgefunden (vgl. Fig. 1). TRIPLE-Resonanz-Untersuchungen ergeben für $a(\text{H}^6)$ und die beiden Fluorkopplungen positive Vorzeichen [2], während für $a(\text{H}^4)$ und $a(^{117}\text{Sn})$ bzw. $a(^{119}\text{Sn})$ negative Vorzeichen ermittelt wurden. Eine gute Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen ESR-Spektren kann nur erreicht werden,

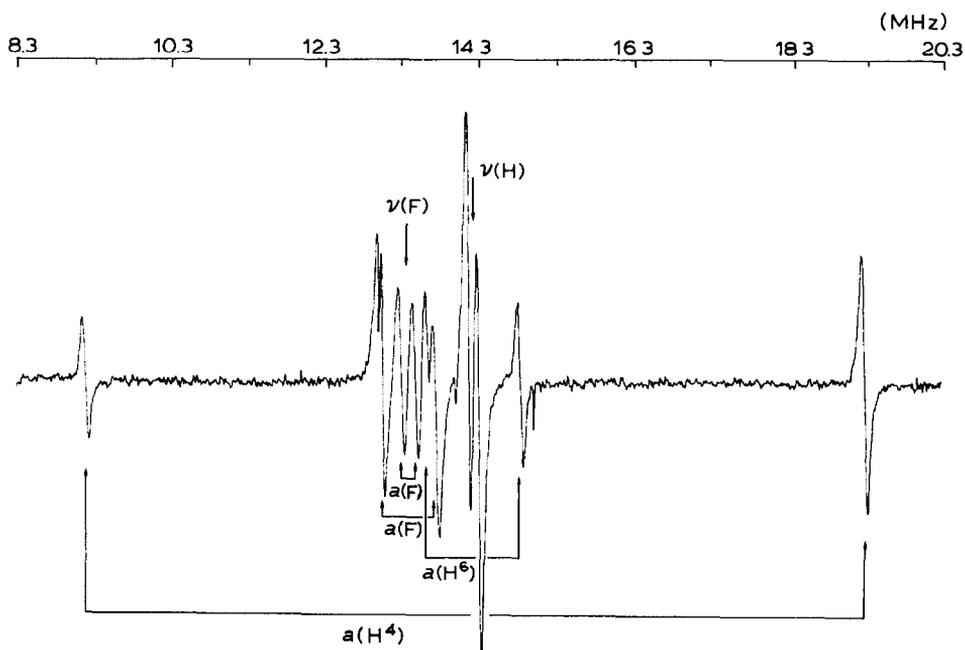


Fig. 1. ENDOR-Spektrum von **1a** in Toluol bei $+20^\circ\text{C}$.

wenn der grösseren Fluorkopplung 6 Kerne und der kleineren Aufspaltung 3 Fluoratome zugeordnet werden. Aus diesem Grunde ordnen wir $a(\text{F})$ 0.28 G den *o*-Positionen und $a(\text{F})$ 0.06 G den *p*-Stellungen der Sn-Phenylsubstituenten zu. Die ENDOR-Spektren von **1b** lassen ebenfalls Fluorkopplungen erkennen. Die Simulation der entsprechenden ESR-Spektren gelingt unter Berücksichtigung von 9 Fluorkernen. Somit liefern die ENDOR-Spektren von **1a** und **1b** den Beweis, dass bei unseren Systemen Triorganylzinnkationen von den *o*-Benzosemichinonanionenradikalen cheliiert werden. Entsprechende Untersuchungen an **2b** sind weniger informativ, da die Spektrensimulation durch $\text{R}^2 = \text{t-C}_4\text{H}_9$ erheblich erschwert wird. Über den Mechanismus der Wechselwirkung des Radikalelektrons mit den unterschiedlich gebundenen Fluorkernen können zur Zeit keine Aussagen gemacht werden.

Registriert man die ESR-Signale über einen Zeitraum von mehreren Stunden, so wird eine stetige Abnahme der Signalintensitäten beobachtet. Gleichzeitig fallen aus den ursprünglich homogenen Lösungen farblose Niederschläge aus, deren Eigenschaften mit den früher [1] in analoger Weise erhaltenen Produkten weitgehend übereinstimmen. Zur Entscheidung, ob die nach Gl. 1 erhaltenen Substanzen, deren Elementarzusammensetzung *o*-Phenylendioxydiarylzinn-Verbindungen entspricht, monomer, dimer oder polymer vorliegen, haben wir von **2b** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse

Durch Umkristallisieren des Reaktionsprodukts **2b** aus Methanol konnten farblose Kristalle gewonnen werden. Für die Strukturaufklärung wurde ein Einkristall

TABELLE 1

ESR-, ENDOR- UND TRIPLE-RESONANZ-DATEN

Produkt	Temp. (°C)	Lösungsmittel	$a(\text{H}^6)$ (G)	$a(\text{H}^4)$ (G)	$a(\text{F})$ (G)	$a(^{119}\text{Sn})$ (G)	g	$da(^{119}\text{Sn})/dT$ (mG/°)
1a	-50	Toluol ^a	+0.42	-3.67	0.18			
	20	Toluol ^a	+0.43	-3.61	+0.24 +0.06	12.60	2.00317	-19.8
	0	Toluol ^a	+0.43	-3.63	+0.21 +0.07	-12.97 -12.39 ^b		
1b	20	Toluol/ n-Hexan ^c	0.45	3.55	0.28	-		
	20	Toluol ^{a,d}	0.46	2.96	0.06	9.40	2.00375	-10.4
1c	20	Toluol	0.50	2.87	-	10.30	2.00375	-4.3
1d	20	Toluol	0.60	2.95	-	11.00	2.00363	-5.8
2a	RT	Toluol	-	3.60	-	12.40	2.00318	-
2b	RT	Toluol	-	2.85	-	9.80	2.00370	-
2c	RT	Toluol	-	2.90	-	10.20	2.00372	-
2d	RT	Toluol	-	2.85	-	10.90	2.00366	-

^a Fluorkopplung und Protonenkopplungen durch ENDOR bestimmt. ^b Kopplung des ¹¹⁷Sn-Isotops ^c Der zentrale Teil des ESR-Spektrums konnte mit diesen Daten unter der Annahme der Wechselwirkung mit 6-Fluorkernen $a(\text{F}) = 0.28$ und 3-Fluorkernen $a(\text{F}) = 0.06$ in guter Übereinstimmung simuliert werden ^d Kopplung mit 9-Fluorkernen durch Simulation des ESR-Spektrums bestätigt.

TABELLE 2
KRISTALL- UND STRUKTURBESTIMMUNGSDATEN

<i>Kristalldaten</i>	
Abmessungen (mm ³)	0.2 × 0.25 × 0.3
Kristallklasse	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	2
Gitterkonstanten:	
a (Å)	10.451(4)
b (Å)	11.905(2)
c (Å)	15.379(4)
α (°)	96.42(2)
β (°)	104.17(2)
γ (°)	111.43(2)
Zellvolumen (Å ³)	1683.3
Summenformel	C ₂₉ H ₃₂ F ₆ O ₃ Sn · 2CH ₃ OH
Molmasse	661.27
Berechnete Dichte (g cm ⁻³)	1.43
<i>Intensitätsmessung</i>	
Automatisches Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4,	
Graphitmonochromator	
Messtemperatur (°C)	-100
Strahlung	Mo-K _α (λ 0.7107 Å)
θ-Bereich (°)	3–35
Symmetrieunabh. Reflexe	5507
mit F ₀ ≥ 4σ(F ₀)	4810
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	14.9
<i>Strukturrechnung</i>	
Verhältnis: Reflexe/Parameter	20.6
R	0.047 ^a
R _G (Einheitsgewichte)	0.059 ^b

^a $R = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$. ^b $R_G = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2]^{1/2}$, Einheitsgewichte.

der ungefähren Abmessungen 0.2 × 0.25 × 0.3 mm³ verwendet. Die Kristall- und Strukturbestimmungsdaten sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Die Lage des Sn-Atoms wurde mit Hilfe einer Patterson-Synthese bestimmt. Eine Differenz-Fourier-Synthese mit dem Zinnatom als Streumodell lieferte auf Anhieb das vollständige Molekül. Der R-Wert konvergierte bei den üblichen Verfeinerungsmethoden (Sn, O und F anisotrop, C isotrop) bei 0.047 (R_G = 0.059).

Die asymmetrische Einheit enthält zusätzlich zwei Lösungsmittelmoleküle (Methanol). Auf eine Vervollständigung des Modells durch Wasserstoffatome wurde verzichtet. Die maximale Restelektronendichte in einer abschliessenden Differenz-Fourier-Synthese betrug 0.4 e/Å³.

Die Lageparameter und die U_{eq}-Werte sind in Tabelle 3, die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel in Tabelle 4 zusammengestellt [3,4,5].

Diskussion der Molekülstruktur

Figur 2 zeigt, dass eine monomere o-Phenylendioxydiarylzinn-Verbindung vorliegt.

TABELLE 3

LAGEPARAMETER UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN^a ALLER NICHT-H-ATOME IN C₂₉H₃₂F₆O₃Sn·2CH₃OH MIT GESCHÄTZTEN STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> bzw. <i>U_{eq}</i>
Sn(1)	-0.1878(0)	0.9265(0)	0.6920(0)	0.020(0)
O(1)	-0.3625(4)	0.9410(4)	0.7281(3)	0.023(2)
O(2)	-0.1240(4)	1.1107(4)	0.7130(3)	0.025(2)
O(3)	0.0240(5)	0.9780(4)	0.6618(3)	0.036(3)
O(4)	0.2009(5)	0.8775(5)	0.7062(4)	0.052(3)
O(5)	0.3650(5)	0.8411(5)	0.6112(4)	0.042(3)
F(1)	-0.1505(4)	0.7049(4)	0.6307(3)	0.043(2)
F(2)	-0.3179(7)	0.5400(4)	0.5417(5)	0.070(4)
F(3)	-0.1441(8)	0.6443(7)	0.4967(4)	0.128(5)
F(4)	-0.3717(4)	0.6961(3)	0.7109(3)	0.034(2)
F(5)	-0.4082(5)	0.6768(6)	0.8395(4)	0.069(4)
F(6)	-0.3216(5)	0.5635(4)	0.7787(4)	0.053(3)
C(1)	-0.3234(6)	1.0604(5)	0.7718(4)	0.022(1)
C(2)	-0.1986(6)	1.1515(5)	0.7625(4)	0.022(1)
C(3)	-0.1546(6)	1.2760(5)	0.8025(4)	0.024(1)
C(4)	-0.2381(6)	1.3060(5)	0.8526(4)	0.023(1)
C(5)	-0.3610(6)	1.2158(5)	0.8634(4)	0.024(1)
C(6)	-0.4031(6)	1.0921(5)	0.8218(4)	0.024(1)
C(7)	-0.0200(7)	1.3773(6)	0.7912(4)	0.029(1)
C(8)	-0.0475(8)	1.3764(7)	0.6864(5)	0.041(2)
C(9)	0.1146(7)	1.3506(6)	0.8292(5)	0.034(2)
C(10)	0.0094(8)	1.5074(7)	0.8420(5)	0.041(2)
C(11)	-0.4496(7)	1.2497(6)	0.9216(4)	0.031(1)
C(12)	-0.6084(9)	1.2009(8)	0.8631(6)	0.053(2)
C(13)	-0.4365(10)	1.1884(8)	1.0053(6)	0.057(2)
C(14)	-0.3956(9)	1.3898(8)	0.9576(6)	0.050(2)
C(15)	-0.3024(6)	0.8377(5)	0.5507(4)	0.026(1)
C(16)	-0.3796(7)	0.8996(6)	0.5044(5)	0.035(2)
C(17)	-0.4665(8)	0.8502(7)	0.4127(5)	0.046(2)
C(18)	-0.4815(9)	0.7359(7)	0.3661(6)	0.048(2)
C(19)	-0.4025(8)	0.6746(7)	0.4106(5)	0.043(2)
C(20)	-0.3139(7)	0.7265(6)	0.5022(4)	0.030(1)
C(21)	-0.2315(8)	0.6550(7)	0.5422(5)	0.045(2)
C(22)	-0.0964(6)	0.8777(5)	0.8140(4)	0.025(1)
C(23)	-0.1648(7)	0.7736(6)	0.8458(4)	0.030(1)
C(24)	-0.0974(8)	0.7515(7)	0.9283(5)	0.040(2)
C(25)	0.0424(8)	0.8365(7)	0.9822(5)	0.043(2)
C(26)	0.1108(8)	0.9428(7)	0.9533(5)	0.040(2)
C(27)	0.0421(7)	0.9632(6)	0.8706(5)	0.033(1)
C(28)	-0.3153(7)	0.6793(6)	0.7947(5)	0.036(2)
C(29)	0.0893(8)	1.0806(7)	0.6233(5)	0.040(2)
C(30)	0.3168(9)	0.7126(8)	0.5675(6)	0.055(2)
C(31)	0.1811(9)	0.7779(8)	0.7524(6)	0.055(2)

^a Im Falle der Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren (Sn, O und F) ist jeweils $U_{eq} = (U_{11}U_{22}U_{33})^{1/3}$ angegeben.

Das Zinnatom ist fünffach koordiniert, wobei ein axialer Ligandenplatz von einem Methanolmolekül besetzt wird. Es ergibt sich eine leicht verzerrte trigonal bipyramidale Anordnung am Sn-Atom. Die äquatoriale Sn-O-Bindung ist mit 2.006(4) Å

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE BINDUNGLÄNGEN (Å) UND BINDUNGSWINKEL (°); GESCHÄTZTE STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Sn(1)–O(1)	2.091(4)	O(1)–Sn(1)–O(2)	80.8(2)
Sn(1)–O(2)	2.006(4)	O(2)–Sn(1)–O(3)	161.4(2)
Sn(1)–O(3)	2.251(4)	O(1)–Sn(1)–O(15)	96.8(2)
Sn(1)–C(15)	2.135(6)	O(1)–Sn(1)–C(22)	97.0(2)
Sn(1)–C(22)	2.132(6)	O(2)–Sn(1)–O(3)	80.6(2)
O(1)–C(1)	1.366(7)	O(2)–Sn(1)–C(15)	111.7(2)
O(2)–C(2)	1.382(7)	O(2)–Sn(1)–C(22)	110.2(2)
C(1)–C(2)	1.410(8)	O(3)–Sn(1)–C(15)	90.4(2)
		O(3)–Sn(1)–C(22)	89.1(2)
		C(15)–Sn(1)–C(22)	137.4(2)
		Sn(1)–O(1)–C(1)	109.1(3)
		Sn(1)–O(2)–C(2)	111.8(3)
		O(1)–C(1)–C(2)	117.2(5)
		O(2)–C(2)–C(1)	116.7(5)
		Sn(1)–C(15)–C(16)	113.6(4)
		Sn(1)–C(15)–C(20)	128.3(5)
		Sn(1)–C(22)–C(23)	125.9(4)
		Sn(1)–C(22)–C(27)	116.6(4)

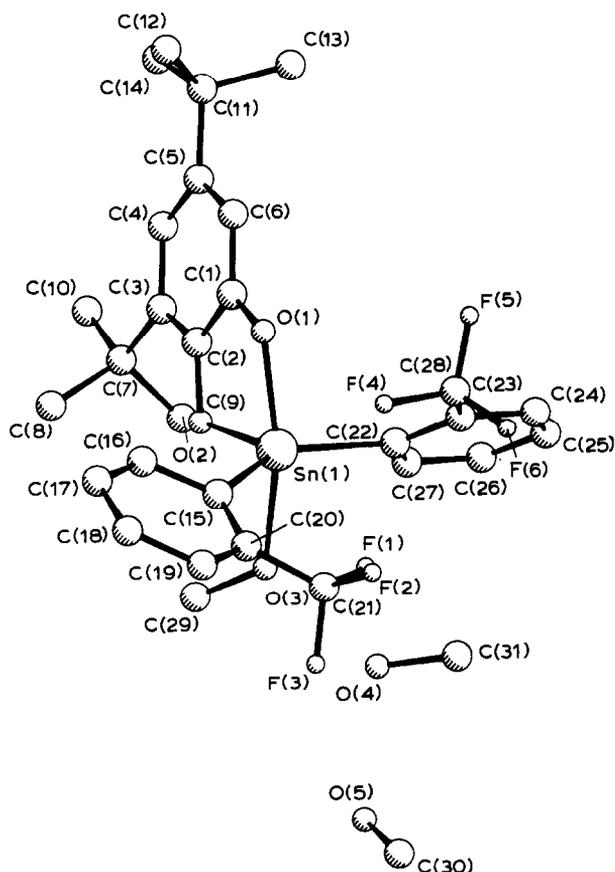


Fig. 2. Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur mit Atombezeichnungen.

erwartungsgemäss kürzer als die beiden axialen Sn–O-Bindungen (2.091(4) bzw. 2.251(4) Å). Durch den Raumbedarf der *ortho*-Trifluormethylphenyl-Gruppen kommt es in der Äquatorebene zu einer Aufweitung des C–Sn–C-Winkels auf 137.4(2)° und damit zu einer Verengung der O–Sn–C-Winkel. Die beiden axialen Bindungen am Sn-Atom sind deutlich abgewinkelt (O(1)–Sn(1)–O(3) 161.4(2)°).

Das Zinnatom liegt um ca. 0.5 Å über einer Ausgleichsebene durch den Phenylring C(1)–C(6). Die kurzen intermolekularen Sauerstoff–Sauerstoff-Abstände (O(3) ··· O(4) 2.55; O(4) ··· O(5) 2.63; O(1) ··· O(5) 2.70 Å, Transformation (O(5)): –1 0 0) zwischen der Zinnverbindung und den Lösungsmittelmolekülen weisen auf ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückensystem im Kristall hin.

Das schlechte Lösungsverhalten der bisher untersuchten *o*-Phenylendioxiorganylzinn-Verbindungen kann mit dimeren oder polymeren Strukturen (penta- oder hexakoordiniertes Zinn) erklärt werden, da wegen der abgesättigten Koordinationsstellen am Zinnatom das Molekül schwer solvatisiert werden kann. Die vorliegende Verbindung **2b** zeigt jedoch gute Löslichkeit in gebräuchlichen organischen Solventien. Der Grund dürfte die Koordination des Methanolemoleküls sein, die die Bildung von Dimeren oder Polymeren verhindert. Eine ähnliche Auffassung vertraten auch Emeléus und Zuckerman [6], die aufgrund der Löslichkeit von *o*-Phenylendioxydiäthylzinn in Pyridin annahmen, dass die intermolekularen O–Sn-Bindungen durch Pyridinmoleküle aufgebrochen werden.

Experimenteller Teil

Bis[tris(o-trifluormethylphenyl)zinn]-oxid

Eine unter Stickstoffatmosphäre filtrierte Grignardlösung aus 10 g (0.412 gat) Magnesium in 200 ml abs. Ether und 50 g (0.22 mol) *o*-Trifluormethylphenylbromid in 100 ml abs. Ether wird langsam bei RT zu einer Lösung von 10 g (38 mmol) Zinntetrachlorid, gelöst in 100 ml abs. Toluol, getropft. Nach Beendigung der Zugabe wird der Ansatz 24 h unter Rückfluss erhitzt. Der Diethylether wird daraufhin abdestilliert und durch Toluol ersetzt. Danach wird nochmals 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird mit 10%iger Bromwasserstoffsäure hydrolysiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Das verbleibende dunkelbraune Öl wird in wenig Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und auf eine saure Aluminiumoxid-Säule, Aktivitätsstufe I, gegeben. Die Säule wird mit einem Gemisch aus Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff 30/70 eluiert. Das farblose Eluat besteht aus einem Gemisch von Tris(*o*-trifluormethylphenyl)zinnchlorid und Bis(*o*-trifluormethylphenyl)zinn-dichlorid. Tetrakis(*o*-trifluormethylphenyl)zinn konnte nicht nachgewiesen werden.

Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Triarylzinnchlorid und Diarylzinn-dichlorid in Ethanol aufgenommen. Die Lösung wird mit 10%iger Natriumhydroxid-Lösung bis zum alkalischen pH-Bereich titriert. Der farblose, gallertartige Niederschlag wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und aus Petrolether 50/70 umkristallisiert. Bis(*o*-trifluormethylphenyl)-zinnoxid ist auch in heissem Petrolether unlöslich. Es bilden sich farblose würfelförmige Kristalle von Bis[tris(*o*-trifluormethylphenyl)zinn]oxid.

Fp. 155–157°C. Ausbeute 3 g (14%). Gef.: C, 45.07; H, 2.21. C₄₂H₂₄F₁₈OSn₂ (1123.85) ber.: C, 44.89; H, 2.15%. MG 1124 massenspektroskopisch FD; ber. 1124.

Bis(o-trifluormethylphenyl)zinnoxid

Das sich bei der Darstellung von Bis[tris(*o*-trifluormethylphenyl)zinn]-oxid bildende Bis(*o*-trifluormethylphenyl)zinnoxid wird aus Ethanol umkristallisiert und über Calciumchlorid getrocknet.

Fp. 263°C. Ausbeute 1.5 g (9%). Gef.: C, 39.57; H, 1.97; Sn, 29.0. $C_{42}H_{24}F_{18}O_3Sn_3$ (1274.70) ber.: C, 39.58; H, 1.90; Sn, 27.93%. $M^+ - R$ 1128 massenspektroskopisch FD; ber.: 1129.

Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung zeigt, dass es sich um ein Trimeres handelt. Der $(-Sn-O-)_3$ -Sechsring liegt in Twist-Konformation vor. Der gemessene Datensatz war zwar zur Strukturaufklärung geeignet, liess jedoch keine Diskussion der Molekülparameter im einzelnen zu (endgültiger *R*-Wert = 0.159).

Tris(m-trifluormethylphenyl)zinnchlorid

18 g (25.7 mmol) Tetrakis(*m*-trifluormethylphenyl)zinn [7] werden unter Stickstoff mit 2.23 g (8.6 mmol) Zinntetrachlorid im Bombenrohr abgeschmolzen und 8 h auf 220°C erhitzt. Das entstandene gelbe Öl wird unter Vakuum destilliert.

Sdp. 142°C/0.05 Torr. Ausbeute 18.5 g (92%). Gef.: C, 43.28; H, 2.17. $C_{21}H_{12}ClF_9Sn$ (589.45) ber.: C, 42.79; H, 2.05%. MG 590 massenspektroskopisch ES; ber.: 590.

Tris(m-trifluormethylphenyl)zinnacetat

Eine Lösung von 4.96 g (15.3 mmol) Blei(II)acetat in 150 ml Eisessig wird zu einer Lösung von 18 g (30.5 mmol) Tris(*m*-trifluormethylphenyl)zinnchlorid in 200 ml Eisessig gegeben. Die Lösung wird 3 h bei RT gerührt. Danach wird durch Zugabe von sehr viel Wasser ein farbloser, flockiger Niederschlag ausgefällt. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Aus Tetrachlorkohlenstoff wird umkristallisiert.

Fp. 123–125°C. Ausbeute 14 g (75%) Gef.: C, 45.17; H, 2.43. $C_{23}H_{15}F_9O_2Sn$ (613.04) ber.: C, 45.06; H, 2.47%. MG 614 massenspektroskopisch FD; ber.: 614.

IR (KBr): $\nu_{as}(OCO)$ 1530s, $\nu_s(OCO)$ 1430s cm^{-1} .

Trispentafluorphenylzinntrifluoracetat

Trispentafluorphenylzinntrifluoracetat wurde durch Umsetzen von *p*-Tolyltris(pentafluorphenyl)zinn, das nach Literaturangaben [8] synthetisiert wurde, mit Trifluoressigsäure gewonnen.

2 g (2.8 mmol) *p*-Tolyltris(pentafluorphenyl)zinn und 1.5 ml Trifluoressigsäure werden 2 Tage bei RT gerührt. Das Produkt wird in Ether aufgenommen, die Etherphase mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Aus Ethanol wird umkristallisiert.

Fp. 118°C. Ausbeute 1.2 g (58%). Gef.: C, 32.47. $C_{20}F_{18}O_2Sn$ (732.88) ber.: C, 32.78%. MG 734 massenspektroskopisch ES; ber.: 734.

Tris(*p*-fluorphenyl)zinntrifluoracetat wurde nach Literaturangaben [9] dargestellt. Die Identität der Verbindung wurde durch Schmelzpunkt, Elementaranalyse und Massenspektrum sichergestellt. Die ^{13}C -NMR-Daten der bisher unbekanntenen Verbindungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

*3,5-Di-*t*-butyl-*o*-phenylendioxi-bis(o-trifluormethylphenyl)(methanol)-Zinn(IV)*

1 g (0.89 mmol) Bis(*o*-trifluormethylphenyl)zinnoxid und 0.4 g (1.8 mmol) 3,5-Di-

TABELLE 5

20 MHz ^{13}C -NMR-DATEN DER BISHER UNBEKANNTEN VERBINDUNGEN IN CDCl_3 (Chemische Verschiebungen in ppm, bezogen auf TMS; ^{13}C - ^{119}Sn -Kopplungen und ^{13}C - ^{19}F -Kopplungen in Hz)^{a, b}

Verbindung	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C _{α}	C _{β}	C _{γ}
$\text{R}_3\text{SnOSnR}_3$	131.6	126.5	130.9*	129.5	130.2*	137.5	124.6		
$\text{R} = o\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4$		46		11		31			
			$J(\text{C}-\text{Sn})$				274		
			$J(\text{C}-\text{F})$				123.8		
R_3SnCl	137.1	132.3	131.4	127.8	129.7	139.2			
$\text{R} = m\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4$		33			62	48			
			$J(\text{C}-\text{Sn})$				272		
			$J(\text{C}-\text{F})$				124.0		19.9
$\text{R}_3\text{SnOCOCH}_3$	138.7	133.0	131.4	127.4	129.4	140.0			
$\beta \quad \gamma$									
		51			62	48			
			$J(\text{C}-\text{Sn})$						
$\text{R} = m\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4$		3	33	3			273		
			$J(\text{C}-\text{F})$						

^a Die Zuordnung der verschiedenen Absorptionen wurde durch Auswertung der ^{13}C - ^{119}Sn - bzw. ^{13}C - ^{117}Sn -Kopplungen und der ^{13}C - ^{19}F -Kopplungen durchgeführt. C(3)* und C(5)* können nicht sicher zugeordnet werden. ^b Vom Bis(*o*-trifluormethylphenyl)zinnoxid konnte wegen Schwerlöslichkeit kein ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden.

TABELLE 6

90 MHz $^1\text{H-NMR}$ DATEN IN CDCl_3 (Chemische Verschiebungen in ppm, bezogen auf TMS)

δ	Multiplizität	Zuordnung
0.97	Singulett	9H (t-butyl)
1.23	Singulett	9H (t-butyl)
3.48	Singulett	6H (Methanol) ^a
6.40	Singulett	1H } (Phenylprotonen des
6.72	Singulett	1H } (Brenzcatechins)
7.45–7.67	Multipllett	8H (Phenylprotonen der Sn-Substituenten)

^a Weil die Verbindung sehr leicht Methanol verliert—Kristalle werden an der Luft sofort milchig trüb-, werden hier nur 2 Methanolkomplexe gefunden.

t-butylbrenzcatechin werden separat in Ethanol gelöst. Die Lösungen beider Reaktionspartner werden abfiltriert, miteinander vermischt und 24 h bei RT gerührt. Nach weiteren 24 h Stehenlassen an der Luft wird zu der bräunlichen Lösung soviel Wasser zugegeben, bis ein Niederschlag ausfällt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Methanol. Die $^1\text{H-NMR}$ Daten sind in Tab. 6 angegeben. Es fallen farblose längliche Kristalle aus, die an der Luft schnell milchig trüb werden. Die Substanz ist in allen üblichen organischen Solventien gut löslich, verfärbt sich aber mit der Zeit in Lösung unter Sauerstoffzutritt und Lichteinwirkung.

$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{O}_3\text{Sn}$ (661.21) · 2Methanol. Elektronenstossmassenspektrum, m/e 630 $\cong M^+ - \text{CH}_3\text{OH}$; ber.: 630.

Elementaranalyse bezogen auf 661.21 · 2Methanol Gef.: C, 51.37; H, 5.65. $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{F}_6\text{O}_3\text{Sn}$ (725.33) ber.: C, 51.33; H, 5.56%.

Dank

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Untersuchungen unterstützt. Wir danken beiden Institutionen für ihre grosszügige Hilfe.

Literatur

- 1 H.B. Stegmann, R. Schrade, H. Saur, P. Schuler und K. Scheffler, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) 197.
- 2 H.B. Stegmann, K. Scheffler, U. Weber und P. Schuler, *J. Magn. Res.*, 54 (1983) 521.
- 3 Sämtliche Berechnungen wurden auf den Grossrechenanlagen TR440 und UNIVAC 1100/80 am Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen mit den Programmen SHELX [4] und XANADU [5] durchgeführt.
- 4 G.M. Sheldrick, SHELX, Program for crystal structure determination, Universität Cambridge, England, 1976.
- 5 P. Roberts und G.M. Sheldrick, XANADU, Universität Cambridge, England, 1973.
- 6 H.J. Emeléus und J.J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 328.
- 7 A. Stern und E.I. Becker, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 3221.
- 8 R.D. Chambers und T. Chivers, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4782.
- 9 O. Fuchs und H.W. Post, *Rec. Trav. Chim.*, 78 (1959) 566.