

ORGANOZINNVERBINDUNGEN

XXIX *. ÜBER DAS “DI-(9-PHENANTHRYL)-ZINN”. EINE NEUUNTERSUCHUNG

WILHELM P. NEUMANN* und JIANXI FU **

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund, Otto-Hahn-Str., D 4600 Dortmund 50 (B.R.D.)

(Eingegangen den 24. April 1984)

Summary

The substance prepared from 9-phenanthryl magnesium bromide with SnCl_2 and described as “di-(9-phenanthryl)tin” (see G. Bähr and R. Gelius, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 829) has been shown to be a mixture of at least seven products. Five of them were isolated in a pure form by chromatography and identified by instrumental analysis and degradation: the cyclostannanes $(\text{Phen}_2\text{Sn})_3$, $(\text{Phen}_2\text{Sn})_4$ and $(\text{Phen}_2\text{Sn})_6$ (largest fraction), and the open-chain stannanes $\text{Phen}_3\text{Sn}-\text{SnPhen}_3$ and $\text{Phen}_3\text{Sn}-\text{Phen}_2\text{Sn}-\text{SnPhen}_3$, besides a polymer ($\text{Phen} = 9\text{-phenanthryl}$).

Zusammenfassung

Die aus 9-Phenanthryl-magnesium-bromid mit SnCl_2 dargestellte und als “Di-(9-phenanthryl)-zinn” beschriebene Substanz (siehe G. Bähr und R. Gelius, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 829) erwies sich als ein Gemisch aus mindestens 7 Produkten. 5 davon konnten mittels Chromatographie rein isoliert und durch instrumentelle Analyse sowie Bausteinanalyse identifiziert werden: Die Cyclostannane $(\text{Phen}_2\text{Sn})_3$, $(\text{Phen}_2\text{Sn})_4$, $(\text{Phen}_2\text{Sn})_6$ (stärkste Komponente) sowie die offenkettigen Stannane $\text{Phen}_3\text{Sn}-\text{SnPhen}_3$ und $\text{Phen}_3\text{Sn}-\text{Phen}_2\text{Sn}-\text{SnPhen}_3$, daneben ein Polymer ($\text{Phen} = 9\text{-Phenanthryl}$).

Einführung

Die Chemie der schweren Carben-Analogen und dabei insbesondere der Stannylene R_2Sn hat in den letzten Jahren erhebliches Interesse gefunden [3]. Im all-

* Für XXVIII. Mitteilung, siehe Lit. 1.

** Stipendiat vom Northwestern College of Agriculture, Wugong, Shaanxi, Volksrepublik China, 1982–1984.

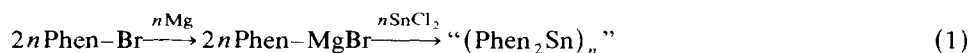
gemeinen handelt es sich um kurzlebige Teilchen, die zu vielfältigen Reaktionen fähig sind bzw. rasch polymerisieren. Jedoch sind auch stabile monomere Stannylene R_2Sn bekanntgeworden, z.B. Fischer's Dicyclopentadienyl-zinn [4] infolge elektronischer Effekte oder Lappert's Dialkyl-stannylene [5] infolge der stark raumfüllenden Gruppen. Auch Aminogruppen können derart stabilisieren, wie z.B. in Veith's Stannylene [6].

In früheren Jahrzehnten beschriebene "monomere Zinndialkyle R_2Sn " konnten durch moderne analytische Methoden als Polymere, Cyclostannane oder andere Produkte aufgeklärt werden [3,6,7].

Nun beschrieben Bähr und Gelius 1958 [2] ein Di-(9-phenanthryl)-zinn * ausführlich und als Monomer. Letztere Eigenschaft wurde 1964 bezweifelt [8], da eindeutige Kriterien fehlten, und nachdem sich "Diphenylzinn" als Perphenylcyclostannan erwies [9]. Jedoch wurde 1966 das Mössbauer-Spektrum zunächst zugunsten des Monomers $Phen_2Sn$ interpretiert [10], später aber von Zuckerman et al. zugunsten eines Oligomers [11]. Weiteres ist unseres Wissens nicht bekannt. Da die Phen-Gruppe stark raumfüllend ist und somit tatsächlich ein Stannylene R_2Sn oder zumindest ein leicht spaltbares Di- oder Oligomer vorliegen könnte, waren wir im Rahmen unserer Arbeiten über Stannylene an einer Klärung interessiert.

Darstellung und Auftrennung von "Phen₂Sn" *

Mehrfache Wiederholung der Originalvorschrift [2] unter Argon ergab halogenfreie Produkte ohne Sn-H- und Sn-O-Gruppen (IR) mit praktisch identischen Elementaranalysen, jedoch deutlich verschiedenen mittleren Teilchengewichten, die das Drei- bis Vierfache des für monomeres $Phen_2Sn$ zu Erwartenden (473.1) ergaben, siehe Tabelle 1, Proben 1-3. Somit liegt im wesentlichen ein Oligomerenmisch vor, Gl. 1, Ausbeute 93%:



Arbeiten unter Lichtausschluss, bei 0-5 °C oder rascheres Zutropfen änderte nichts Erkennbares, Proben 4 und 5.

Nach zahlreichen vergeblichen Trennversuchen mittels Kristallisation nach früheren Erfahrungen [8] zeigte sich eine Trennmöglichkeit mittels DC: Alle Proben bestanden aus denselben 7 Komponenten, wenn auch in unterschiedlichen Anteilen. Jede Komponente war, solange Luft und Licht ausgeschlossen blieben, beständig und veränderte ihr DC-Verhalten nicht, behielt also bei erneuter DC den R_f -Wert bei und wanderte auch unter anderen Bedingungen als einheitliche Fraktion:

R_f -Werte von I-VII auf DC-Platten (siehe Exp. Teil) mit Benzol/n-Hexan 2/1.

I	II	III	IV	V	VI	VII
0.74	0.68	0.64	0.59	0.55	0.46	0.03

Isolierung grösserer Mengen bereitete zunächst erhebliche Schwierigkeiten, gelang aber mittels langwieriger und mehrfach wiederholter Säulenchromatographie. Die

* In dieser Arbeit wird der 9-Phenanthryl-Rest als Phen bezeichnet.

TABELLE 1
DATEN VON "(Phen₂Sn)_n" GEMÄSS GLEICHUNG 1

Proben	Farbe	Schmp (Zers.) (°C)	Elementaranalyse (%)			Halogen	Molekular- gewicht
			C	H	Sn		
1	orange- gelb	183–184	71.24	3.68	27.30	kein	1896
2	orange- gelb	198–199	71.21	3.63	–	kein	1938
3	orange- gelb	198–199	70.90	3.90	–	kein	1336
4	gelb	179–179	68.99	4.68	25.71	kein	2009
5	gelb	179–180	70.66	3.94	24.61	kein	1556

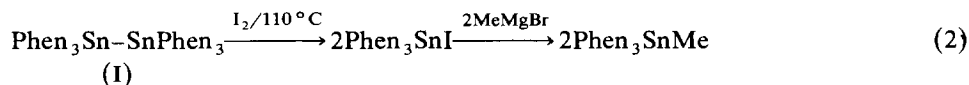
Aufarbeitung war verlustreich. VII war offenbar ein uneinheitliches Polymer und wurde nicht weiter untersucht.

Von I–III, V und VI (Hauptkomponente) standen aber schliesslich hinreichende, mit den DC-Fractionen identische Mengen zur Verfügung, so dass die Strukturermittlung aussichtsreich wurde.

Strukturermittlung von I–III, V und VI

Alle Fraktionen waren in Lösung empfindlich gegen Licht und Luft, im festen Zustand aber stabil, mikrokristallin und zersetzten sich sichtbar erst > 300°C. ¹H-NMR und IR zeigten lediglich Phen-Reste, jedoch keinerlei OH-, Sn–H- oder Sn–O-Banden an. Alle waren stark zinnhaltig und halogenfrei.

Substanz I verbrauchte erst in siedendem Toluol Iod [7] und bildete dabei ausschliesslich Phen₃SnI, dieses mit MeMgBr Phen₃SnMe. Beide wurden mittels DC anhand von Standardproben [12] identifiziert. Diese Fakten, ferner die Elementaranalyse und das Molekulargewicht, siehe Tabelle 2, erwiesen I als Hexa-(9-phenanthryl)-distannan (Gl. 2):



Das Auftreten des Distannans mag hier zunächst überraschen, wird aber verständlich, da auch andere Distannane R₆Sn₂, R = aromatisch, z.B. Ph, analog entstehen können. Von präparativem Nutzen wurde diese Reaktion bei raumfüllenden Arylresten, wenn man das intermediäre Ar₃SnMgBr mit 1,2-Dibromethan umsetzte [13]. Bemerkenswert ist auch die träge Reaktion der Sn–Sn-Bindung mit Iod, wo doch selbst der raumfüllende Mesitylrest eine analoge Spaltung noch bei –15°C erlaubt [13].

Substanz II reagierte bei 70–75°C mit Iod, vollständig erst nach 6 h (DC) unter

TABELLE 2. ANALYSEDATEN DER VERBINDUNGEN I, III, V UND VI

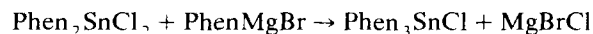
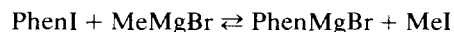
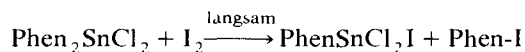
Formel	Farbe	Elementaranalyse (Gef. (ber.) (%))		Molekulargewicht (Gef. (ber.))	Schmp (°C)	DC <i>R_f</i>	Lösungsmittel		¹ H-NMR (ppm)		¹¹⁹ Sn-NMR (ppm)
		C	H				H _{ol}	H _{ar}			
Phen ₆ Sn ₂	farblos	77.70 (77.56)	4.10 (4.18)	1278.3 (1300.8)	> 300	0.74					
Phen ₈ Sn ₃	farblos	75.80 (75.83)	4.00 (4.09)	1790.1 (1773.9)	226–227 ^a	0.68					
(Phen ₂ Sn) ₃	blassgelb	71.10 (71.08)	3.86 (3.83)	1413.7 (1419.5)	230–231 ^a	0.64	Benzol/				
(Phen ₂ Sn) ₄	hellgelb	71.15 (71.08)	3.78 (3.83)	1943.4 (1892.6)	219–220 ^a	0.55	n-Hexan				
(Phen ₂ Sn) ₆	gelb	71.08 (71.08)	3.70 (3.83)	2816.9 (2838.9)	208–209 ^a	0.46	(2/1)				
Phen ₃ SnCl	farblos	73.85 (73.55)	4.00 (3.97)	(685.9)		0.76	Eisessig/				
Phen ₂ SnCl ₂	farblos	61.70 (61.80)	3.30 (3.33)	– (544.2)	221–222	0.54	n-Hexan				
Phen ₂ SnI ₂	blassbraun	– (46.26)	– (2.50)	– (727.0)	> 280	0.52	(1/4)				
Phen ₃ SnMe	farblos	78.02 (77.62)	4.45 (4.54)	– (665.4)	205–206	0.39	Benzol/		1.23	6.9–9.0	
Phen ₂ SnMc ₂	farblos	71.90 (71.61)	4.90 (4.81)	– (503.2)	108–109	0.54	n-Hexan		0.83	6.9–9.0	–56.38
PhenSnMe ₃	farblos	60.29 (59.87)	5.27 (5.32)	– (341.0)	59–60	0.86	(1/2)		0.42	6.9–9.0	

^a Zersetzung ^b 6–8.5 (m, H_{ar})

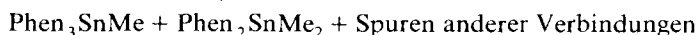
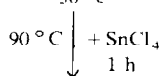
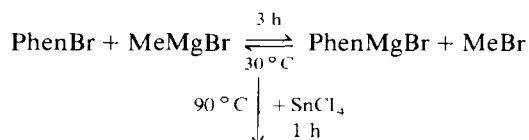
Nebenreaktionen durch C–Sn-Spaltung

Bisher ist unbestritten, dass Iod bei Raumtemperatur lediglich Sn–Sn-Bindungen spaltet, nicht aber C–Sn-Bindungen (Ausnahmen: Allyl–Sn, Benzyl–Sn, C≡C–Sn) und insbesondere nicht C=C–Sn-Gruppen [7]. So waren wir überrascht, bei längerer Dauer der Umsetzungen (2)–(6) als angegeben auch kleine Mengen niedriger arylierten Zinns neben Phen-I zu finden, nach der Grignard-Methylierung auch höher aryliertes Zinn. Durch Optimierung der Reaktionszeit mittels DC-Kontrolle blieben diese Störungen ohne Einfluss. Zur Aufklärung unternahmen wir die folgenden Versuche.

Reines $\text{Phen}_2\text{SnCl}_2$, mit überschüssigem Iod 2 h bei 20 °C in Benzol gehalten, zeigte mittels DC kleine Mengen an PhenI und an $\text{PhenSnCl}_2\text{I}$. Nach Umsetzung mit einem Überschuss an MeMgBr war die Hauptmenge $\text{Phen}_2\text{SnMe}_2$, daneben zeigte sich mittels DC und $^1\text{H-NMR}$ aber sehr wenig PhenSnMe_3 und, überraschend, Phen_3SnMe . Somit laufen folgende Umsetzungen ab:



Alle Arylzinn-halogenide können natürlich durch MeMgBr in die entsprechenden Methylverbindungen übergeführt werden. Die interessante "Umgrignardierung" liess sich auch wie folgt belegen:



Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter trockenem Schweissargon durchgeführt. Bei Arbeiten mit 9-Phenanthrylzinn-Verbindungen musste ausserdem auf Lichtausschluss geachtet werden. Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel und Ausgangschemikalien geschah nach üblichen Labormethoden.

Zur instrumentellen Analytik standen folgende Geräte zur Verfügung: $^1\text{H-NMR}$: Varian EM 360 A (chemische Verschiebung gegen TMS intern); $^{119}\text{Sn-NMR}$: Bruker AM 300 (300 MHz); IR: Perkin–Elmer 577; Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyzer Mod. 1106; Molekulargewichtsbestimmungen: Knauer Dampfdruck-Osmometer (Lösungsmittel: Benzol). Dünnschichtchromatographie: MN Polygram SilN-HR/UV₂₅₄ (0.2 mm Kieselgel); Säulenchromatographie: MN-Kieselgel 60 (0.2–0.5 mm/35–70 mesh ASTM).

Di-(9-phenanthryl)-zinn

Zu 7.0 g (37 mmol) SnCl_2 [16] in 30 ml Benzol tropft man bei 0–5 °C 89 mmol

einer braunen 9-Phenanthrylmagnesium-bromid-Lösung, aus Mg-Spänen und 9-Bromphenanthren [17,18] in Benzol/Ether (1/2) zu. Nach 1 h Kochen unter Rückfluss wird wie üblich aufgearbeitet. Aus der eingedampften benzolischen Lösung fällt das Rohprodukt, 16.2 g (93%), nach Zugabe von 50 ml n-Hexan aus, nach Umfällen mittels Benzol/n-Hexan erhält man 13 g (74%) eines gelben Pulvers, Schmp. 199–199.5 °C. Gef.: C, 70.90; H, 3.90. $C_{28}H_{18}Sn$ (473.1) ber.: C, 71.08; H, 3.83%. Das Dünnschichtchromatogramm (Benzol/n-Hexan 2/1) lässt 7 Komponenten erkennen.

Säulenchromatographie

Benzol und n-Hexan werden in verschiedenen Verhältnissen als Eluat verwendet. Auf der Säule zersetzt sich das Gemisch zum grössten Teil, wodurch man aus 10 g Gemisch folgende Komponenten isolieren kann (DC-Eluat: Benzol/n-Hexan 2/1): 0.16 g $(Phen_3Sn)_2$, R_f 0.74; 0.25 g $(Phen_3Sn)_2SnPhen_2$, R_f 0.68; 0.1 g $(Phen_2Sn)_3$, R_f 0.64; 0.25 g $(Phen_2Sn)_4$, R_f 0.55; 0.63 g $(Phen_2Sn)_6$, R_f 0.46 und 0.05 g uneinheitliches Polymer, R_f 0.03.

Bausteinanalyse am Beispiel von $(Phen_2Sn)_3$

Innerhalb einer Stunde werden bei $-78^\circ C$ 26.3 ml (1.26 mmol) einer toluolischen Iodlösung zu 0.6 g (0.42 mmol) $(Phen_2Sn)_3$ in 60 ml Toluol zugetropft, wobei $Phen_2SnI_2$ (R_f 0.52, Eisessig/n-Hexan 1/4) entsteht. Bei $-30^\circ C$ werden 4 ml 1.9 M (7.6 mmol) MeMgBr in Et_2O zugegeben. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man $Phen_2SnMe_2$. Schmp. 108–109 °C. R_f 0.54 (Benzol/n-Hexan 1/2). 1H -NMR (CCl_4) (δ , ppm), 0.83 (s, $Sn(CH_3)_2$), 6.9–9.0 (m, H_{ar}); ^{119}Sn -NMR ($CDCl_3$) (δ gegen Me_4Sn), -56.38 .

Reaktion von $Phen_2SnCl_2$ mit Iod

0.5 g (0.92 mmol) $Phen_2SnCl_2$ werden in 15 ml Benzol bei $20^\circ C$ 2 h lang mit 10 ml 0.049 M (0.49 mmol) Iodlösung umgesetzt, 1.3 ml 2.3 M (2.99 mmol) MeMgBr zugetropft und 1.5 h unter Rückfluss gekocht, wonach man $Phen_2SnMe_2$, R_f 0.54 (Benzol/n-Hexan 1/2) erhält. 1H -NMR (CCl_4), (δ , ppm), 0.83 (s, $SnMe_2$), 6.9–9.0 (m, H_{ar}), $Phen_3SnMe$, R_f 0.39 (Eluat wie oben); 1H -NMR (CCl_4) (δ , ppm), 1.23 (s, $SnMe$), 6.9–9.0 (m, H_{ar}) und wenig $PhenSnMe_3$, R_f 0.66, (Eluat wie oben); 1H -NMR (CCl_4), (δ , ppm), 0.42 (s, $SnMe_3$), 6.9–9.0 (m, H_{ar}).

Umsetzung von 9-Bromphenanthren mit MeMgBr

0.6 g (2.3 mmol) 9-Bromphenanthren werden in 20 ml Benzol bei $20^\circ C$ über 2 h mit 5 ml 2.3 M (11.5 mmol) MeMgBr umgesetzt, 0.6 g (2.3 mmol) $SnCl_4$ zugefügt und bei 90 – $95^\circ C$ 1 h gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man $Phen_2SnMe_2$, R_f 0.54 (Benzol/n-Hexan 1/2); 1H -NMR (CCl_4), (δ , ppm), 0.83 (s, $SnMe_2$), 6.9–9.0 (m, H_{ar}) und $Phen_3SnMe$, R_f 0.39 (Eluat wie oben); 1H -NMR (CCl_4) (δ , ppm), 1.23 (s, $SnMe$), 6.9–9.0 (m, H_{ar}).

Dank

Jianxi Fu dankt der Regierung der Volksrepublik China für das Stipendium und dem Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund für den Arbeitsplatz und die Chemikalien. Wir danken dem Minister für Wissenschaft und

Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, für die Förderung des Vorhabens.

Literatur

- 1 U. Schröder und W.P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 105 (1976) 183.
- 2 G. Bahr und R. Gelius, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 829.
- 3 (a) W.P. Neumann, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, 30 (1982) 190; (b) W.P. Neumann, *The Stannylenes R₂Sn*, Freund Publ., Tel Aviv, 1978; (c) *Neue Ergebnisse* R. Marx, W.P. Neumann und K. Hillner, *Tetrahedron Letters*, 25 (1984) 625.
- 4 E.O. Fischer und H. Grubert, *Z. Naturforsch.*, 116 (1956) 423
- 5 P.J. Davidson, D.H. Harris und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2268, 2275.
- 6 M. Veith, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 287, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 263.
- 7 W.P. Neumann: *The Organic Chemistry of Tin*, J. Wiley, New York 1970, insbs. S. 134 ff.
- 8 W.P. Neumann und K. König, *Liebigs Ann. Chem.*, 677 (1964) 12
- 9 W.P. Neumann und K. König, *Liebigs Ann. Chem.*, 677 (1964) 1.
- 10 V.I. Baranovskii, B.E. Dzevitskii, L.M. Krizhanskii und B.I. Rogozev, *Zh. Strukt. Khim.*, 7 (1966) 808.
- 11 M.P. Bigwood, P.J. Corvum und J.J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7643
- 12 Jianxi Fu, Manuskript in Vorbereitung.
- 13 H.U. Buschhaus, W.P. Neumann und Th. Apoussidis, *Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 1190.
- 14 S. Masamune, L.R. Sita und D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 630
- 15 W.P. Neumann und K. Kühlein, *Liebigs Ann. Chem.*, 683 (1965) 1.
- 16 H. Stephen, *J. Chem. Soc.*, (1930) 2786.
- 17 C.A. Dornfeld, J.E. Callen und G.H. Coleman, *Organic Syntheses, Coll. 3* (1955) 134.
- 18 H. Henstock, *J. Chem. Soc.*, (1923) 3097