

ORGANOZINNVERBINDUNGEN

XXXII *. ZUR PHOTOCHEMISCHEN REAKTION VON KETONEN MIT TETRAMETHYL-1,2-BIS(PHENYLTHIO)DISTANNAN

HELMUT FOBBE ** und WILHELM P. NEUMANN*

*Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund, Otto-Hahn-Str. 6, D-4600 Dortmund 50
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 23. September 1985)

Summary

The photolytic reductive dimerization of a number of diaryl and aryl alkyl ketones by means of the distannane $\text{Me}_2(\text{PhS})\text{Sn}-\text{Sn}(\text{SPh})\text{Me}_2$ gives the corresponding 1,3,2-dioxastannolanes which are easily hydrolyzed yielding pinakols. Several diketones react in the same way with C-C coupling. Depending on the type of carbonyl compound, the different mechanisms either exclude or compete with one another. One reaction proceeds via a ketyl radical $\text{ArRC}^{\cdot}-\text{OSn}(\text{SPh})\text{Me}_2$ and the bismetalated pinakol giving ultimately the five-membered ring and $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{SPh})_2$. However, with fluorinated acetones, a stannyleneid mechanism may be considered, and an organometallic 1,3-dipole $\text{RR}'\text{C}^--\text{O}-\text{Sn}^+\text{Me}_2$ is proposed as a shortlived intermediate.

Zusammenfassung

Die photochemische reduktive Dimerisierung einer Anzahl von Diaryl- und Aryl-alkyl-ketonen mittels des Distannans $\text{Me}_2(\text{PhS})\text{Sn}-\text{Sn}(\text{SPh})\text{Me}_2$ ergibt die entsprechenden 1,3,2-Dioxastannolane, die leicht zu den Pinakolen hydrolysiert werden können. Einige Diketone reagieren analog unter C-C-Verknüpfung. Abhängig von der Art der Carbonylverbindung laufen vermutlich unterschiedliche Mechanismen

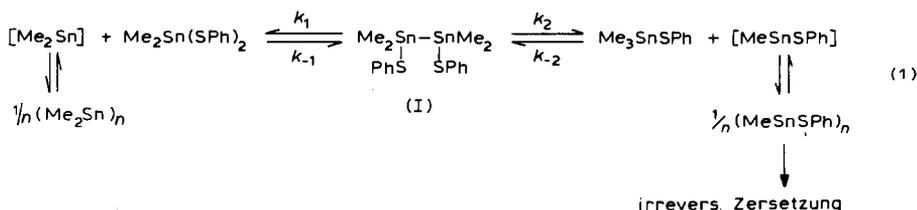
* Für XXXI. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Teil der Diplomarbeit und der Dissertation, siehe Lit. 2.

ab oder konkurrieren miteinander. Einer verläuft über ein Ketylradikal $\text{ArRC}^{\cdot}\text{-OSn(SPh)Me}_2$ und das bimetallierte Pinakol schliesslich zum Fünfring und $\text{Me}_2\text{Sn(SPh)}_2$. Bei fluorierten Acetonderivaten erscheint hingegen ein Stannyleneid-Mechanismus plausibel, und ein metallorganischer 1,3-Dipol $\text{RR}'\text{C}^{\cdot-}\text{-O-Sn}^+\text{Me}_2$ wird als kurzlebige Zwischenstufe vorgeschlagen.

(A) Einleitung

Tetraalkyl-distannane $\text{Me}_2\text{XSn-SnXMe}_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, SPh}$) haben sich bei einer Reihe von Synthesen bewährt, wobei formal eine Einheit R_2Sn in eine C-Halogen-Bindung eingeschoben oder an eine C=O-Gruppe addiert wird [3]. Diese Umsetzungen wurden als Stannyleneid-Reaktionen bezeichnet, da Einzelheiten des Mechanismus, Zwischenprodukte etc. noch ungesichert sind. Gut bewährt hat sich in dieser Hinsicht das Distannan I, das bei 80°C im Gleichgewicht k_1/k_{-1} mit seinen Zerfallsprodukten steht [3] (Gl. 1):



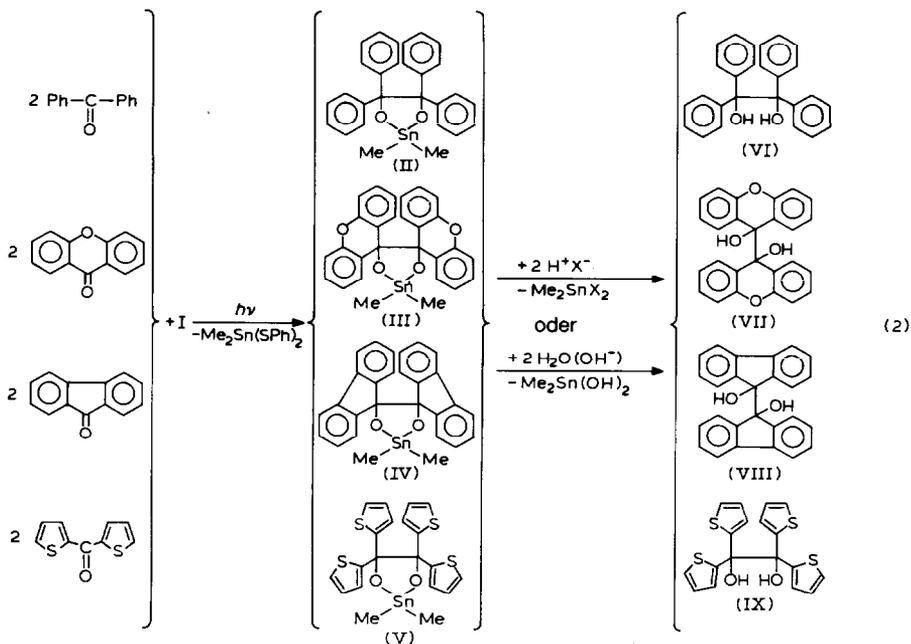
Dieses bleibt, nach einem raschen Abfall von I auf 40% (in Benzol), über Stunden konstant und ist von beiden Seiten her einstellbar: Schon bei 40°C reagiert das Gemisch aus Decamethyl-cyclopentastannan und Dodecamethyl-cyclohexastannan [4] zu einem Gleichgewicht (in Benzol) mit ca. 35% I. Hierüber und über Substituenteneinflüsse wird an anderem Ort zu berichten sein [5]. Weit langsamer folgt das Gleichgewicht k_2/k_{-2} , das letztlich irreversiblen Abbau bedingt.

Auch für analoge photochemische Umsetzungen ist I schon bei Raumtemperatur geeignet; seine UV-Absorption reicht ins Sichtbare herein [3].

Photochemisch gelang so die reduktive Dimerisierung von aliphatischen Aldehyden zu entsprechenden Glykolen, sowie die Umwandlung von α -Diketonen zu Endiol-Derivaten [3]. Die leichte Derivatisierung der primär erhaltenen Stannylverbindungen war dabei von Vorteil. Jedoch ist über derartige Umsetzungen von Ketonen kaum etwas bekannt [6,7,14].

(B) Reduktive Dimerisierung von Diarylketonen und Aryl-alkylketonen

Diarylketone reagieren, wie wir beispielhaft an Benzophenon, Xanthon, Fluoren und Bis-2-thienylketon zeigen können, glatt, (Gl. 2) [8]:

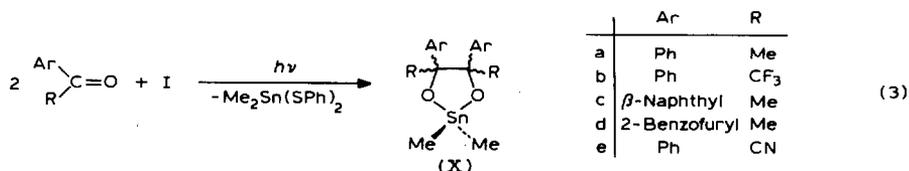


Die unlöslichen Dioxastannolane II-V scheiden sich ab und können leicht zu den bekannten Diolen VI-IX (*meso/d,l*-Verhältnis s. exp. Teil) hydrolysiert werden. Wenn die Ausbeute z.B. bei II ohne Optimierung bei 61% liegt, so ist das hauptsächlich auf Lichtundurchlässigkeit infolge des entstehenden Niederschlags zurückzuführen, auch auf ungenutzten Photoabbau von I.

Während der Reaktion zu II wird das intensive ESR-Signal des Ketyls $\text{Ph}_2\text{C}^-\text{OSnMe}_2(\text{SPh})$ beobachtet, was unter (D) im Zusammenhang mit dem Mechanismus zu erörtern sein wird.

Offenbar ist die Stabilität des entsprechenden O-Stannylketyls wichtig für das Ablaufen einer Reaktion analog Gl. 2 bzw. 3. So wird verständlich, warum Aceton [3,4], Cyclohexanon, 2-Acetyl-furan, -thiophen und -3-phenylthiophen sowie 2,4,6-Trimethylacetophenon (bei dem die Carbonylgruppe senkrecht auf der Ebene des Arylringes steht) unverändert bleiben.

Jedoch reagieren Aryl-alkylketone, deren Ketyls durch Mesomerie stabiler sein sollten, nach Gl. 3:



Während der Reaktion sind meistens schwache, schlecht aufgelöste ESR-Signale zu beobachten, die jedoch infolge ihrer Lage im Bereich 3250 G C-Radikalen zugeordnet werden können.

Auch hier lassen sich nach Hydrolyse leicht die Diole gewinnen (mit Ausnahme von Xe), die mittels $^1\text{H-NMR}$ auf ihr *meso/d,l*-Verhältnis geprüft werden: Aus Xa wird innerhalb der Messgenauigkeit nur das *d,l*-Diol erhalten, aus Xb jedoch das

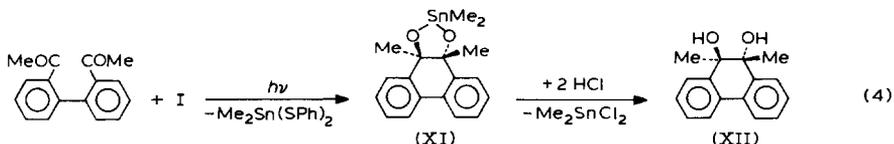
meso-Diol, während Xc und Xd etwa 1/1 Mischungen aus *meso*- und *d,l*-Diol erbringen.

Xa–e sind in Gl. 3 als Fünfring angegeben, was aber nur bruttomässig den Sachverhalt wiedergibt. Dampfdruck-Osmometrie – die Verbindungen sind, im Gegensatz zu allen bislang literaturbeschriebenen Me_2Sn -Dioxastannolanen, in Benzol deutlich löslich – ergibt das 1.2-bis 1.4-fache des Formelgewichts. Also ist ein Gleichgewicht mit einem Dimer zu erörtern. Ob dieses aber einen zehngliedrigen Ring enthält [9], oder, wie neuere Untersuchungen nahelegen [10] und für den Feststoff durch Röntgenstrukturanalyse [11a] sowie in Lösung durch NMR-Spektroskopie erwiesen, zwei über Sn–O-Koordination miteinander komplexierte Fünfringe, muss vorerst offenbleiben. Jedoch halten wir die zweite Möglichkeit für wahrscheinlicher.

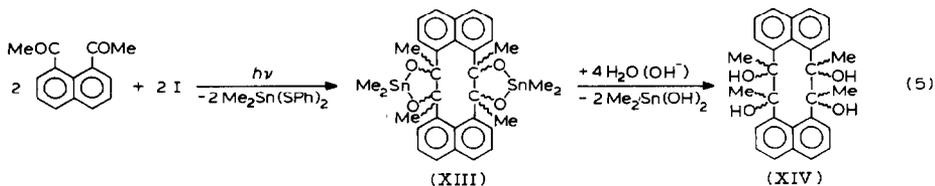
(C) Reduktive C–C-Verknüpfung in Diketonen

Reduktive Cyclisierung von α,ω -Dialdehyden mittels einer Stannyleneid-Reaktion gelang mit Glutar- und Adipin-dialdehyd [12]. So erprobten wir nun, nach den eben beschriebenen Ergebnissen mit Ketonen, einige Diketone.

2,2'-Diacetyl-diphenyl reagiert mit I in 88% isolierter Ausbeute zu XI. Es muss *trans*-Struktur haben, denn nach Hydrolyse finden wir ausschliesslich das *trans*-Glykol XII (Gl. 4):



Ähnlich gut reagiert 1,8-Diacetyl-naphthalin, offenbar aber zum Dimer XIII. Jedenfalls ergibt Hydrolyse des Primärproduktes nicht 1,2-Dimethyl-acenaphthendiol(1,2), sondern dessen Dimer XIV (Gl. 5):



2,2'-Diacetyl-diphenylether lässt sich nicht so leicht cyclisieren; das Reaktionsprodukt enthält noch Carbonylgruppen. 1,4-Dibenzoyl-butan und 2,2'-Dibenzoyl-diphenyl reagieren unter gleichen Bedingungen gar nicht, vielleicht wegen zu starker Raumerfüllung an der Carbonylgruppe.

(D) Zum Mechanismus der reduktiven Dimerisierung von Ketonen

Bei obigen Umsetzungen fällt auf, dass diejenigen Ketone reagieren, die ein nach Angriff am Carbonyl-O entstehendes Teilchen durch Mesomerie besonders gut stabilisieren können. Als solches ist vor allem das O-metallierte Ketyl zu beachten, und dieses gab sich beim Benzophenon, Gl. 2, durch sein starkes ESR-Signal im reagierenden Gemisch zu erkennen. Das ESR-Signal kann, auch mittels Simulierung,

klar dem Ketyl $\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot}\text{-OSnMe}_2\text{SPh}$ zugeordnet werden, wie der Vergleich mit $\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot}\text{-OSnMe}_3$ [13] ergibt (-55°C in Et_2O , $h\nu$, a in G):

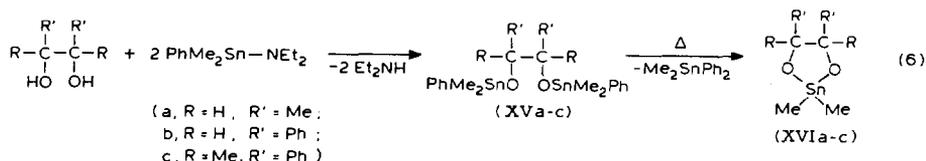
	$\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot}\text{-OSnMe}_2\text{SPh}$	$\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot}\text{-OSnMe}_3$
H_o	3.10	3.14
H_m	1.18	1.22
H_p	3.54	3.60

Die Carbonylaktivität als Reaktivitätskriterium scheidet aus, da dann aliphatische Ketone besser als aromatische reagieren müssten. Das Gegenteil ist der Fall.

Bildung eines Ketyls würde aber Spaltung von I in zwei Stannylnradikale bedeuten und nicht einen Ablauf nach Gl. 1. Eine analoge Spaltung von Hexaalkyldistananen durch photoangeregte Arylketone beobachteten wir früher [13]. Sie führte z.B. beim Benzophenon über das O-Stannylketyl zu dessen Dimer, dem stabilen O,O'-bisstannylierten Benzpinakol, das isoliert wurde. Ein solches kann im jetzigen Falle nicht gefunden werden. Könnte es dennoch Zwischenprodukt sein, und wie reagiert es so rasch zu den tatsächlich gefundenen Produkten, z.B. in Gl. 2, weiter?

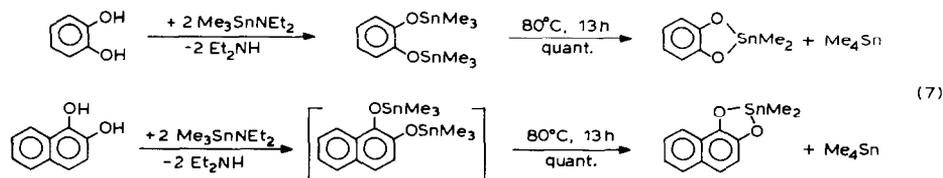
Bei der Bestrahlung von Benzaldehyd oder Acetophenon mit Me_6Sn_2 bzw. Et_6Sn_2 wurde ein Gemisch aus jeweiligem Dioxastannolan und bisstannyliertem Pinakol erhalten. Letzteres konnte thermisch oder photochemisch zum Teil in den Fünfring überführt werden [14]. Die Aufklärung von Ursachen und Ablauf dieser interessanten Fünfring-Bildung unter Entstehung von Zinntetraalkyl erschien nun geboten.

Da uns die Darstellung von PhSMe_2Sn - (und auch ClSnMe_2 -) substituierten Pinakolen nicht gelang, untersuchten wir Modellverbindungen XV (Gl. 6):



XVa geht bei 25°C schon im Dunkeln (Bestrahlung beschleunigt nicht) spontan in das Dioxastannolan XVIa über, allerdings in 30 h nur zu 48%, also zu langsam (Bestrahlung von Acetaldehyd mit $\text{Me}_4\text{Ph}_2\text{Sn}_2$ führt schon nach 17 h zur gleichen Menge). Doch erhöht sich der photochemische Umsatz nach Zusatz geringer Mengen an Acetaldehyd auf 74% in 13 h, etwas auch mit wenig Distannan (Gl. 6). Analoges gilt für XVb, c.

Vollständig tritt die (thermische) Fragmentierung bei stannylierten *o*-Dihydroxyaromaten ein, die wir für diese Untersuchung herstellten (Gl. 7):



Treibende Kraft und Mechanismus dieser zunächst thermoneutral scheinenden "Disproportionierungen" (Diese Bezeichnung trifft allerdings nur rein formal auf die Bruttogleichung zu) sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

Nach Klarstellung der entscheidenden Bedeutung der Stabilität der intermediär zu fordernden Ketylradikale kommt ein Weg analog Gl. 6 für die Umsetzung rein aliphatischer Ketone und Aldehyde [12] für eine Stannadioxolan-Bildung wohl kaum in Betracht, da deren Ketylen zu instabil sind.

Daraus folgt, dass mehrere Reaktionsmechanismen, neben dem "Stannolenoid-Weg" [12] bisher also der "Ketyl-Weg", möglich sind und mitunter vielleicht sogar nebeneinander ablaufen. Das schliesst die Möglichkeit weiterer Wege nicht aus.

(E) Umsetzungen von elektronenarmen Ketonen

Der "Stannolenoid-Weg" könnte bedeuten, dass sich zunächst ein Stannolen Me_2Sn (oberhalb 40°C , bei Bestrahlung schon weit unterhalb, ist mit diesem zu rechnen [1]) an eine Carbonylgruppe anlagert. Dies würde zu einem (instabilen) Dreiring oder einem 1,3-Dipol XVII führen, der, wie aus der Regiospezifität der Weiterreaktion folgt, sein negatives Ende am C haben müsste. Der Fünfring XVIII wäre dann das Resultat einer 1,3-dipolaren Cycloaddition [15] (Gl. 8).

Entsprechende 1,3-Dipole und Dreiringe werden als mögliche Intermediate sowohl in der Silylen- [16] wie Germylenchemie [17] diskutiert, sind aber in der Organozinnchemie bisher unbekannt.

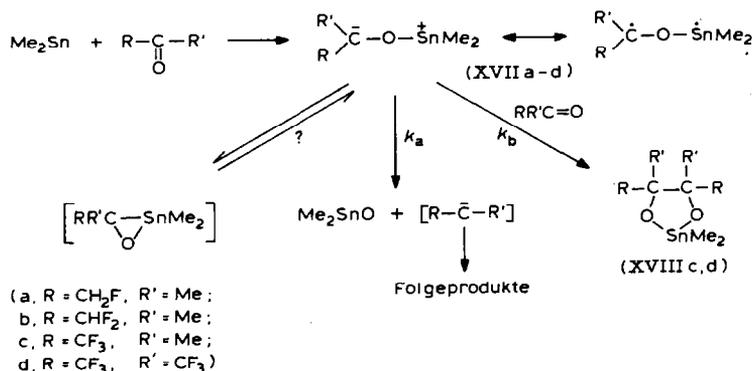
Dieser Mechanismus sollte durch elektronenziehende Gruppen in R bzw. R' von XVII begünstigt werden. Um den Ketyl-Mechanismus, (siehe unter (D)) zu vermeiden, wählten wir als Ketone gemäss Gl. 8 fluorierte Acetone. Mit Fluor- und 1,1-Difluoraceton wird photochemisch unerwartet (ausgehend von unseren Erfahrungen mit aliphatischen Ketonen) quantitativ Me_2SnO gebildet. Sicher ist hiernach ein primärer Angriff eines Stannylens (frei oder als Stannolenoid) am Carbonyl-O des elektronenarmen Ketons. Damit muss in der Stoffbilanz ein fluoriertes Carben bzw. dessen Folgeprodukte auftauchen. Deren Identifizierung gelang uns aber bisher trotz einiger Bemühungen unter Variation von Lösungsmittel, Temperatur und Bestrahlungsquelle nicht. Allerdings ist auch in der Literatur über diese α -Fluormethyl-carbene $\text{Me}-\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ und $\text{Me}-\text{C}-\text{CHF}_2$ äusserst wenig bekannt [18]. Die durch intramolekularen C-H-Einschub zu erwartenden Propene sind jedenfalls nicht (mehr) im Reaktionsgemisch vorhanden (GC/MS), andere eindeutige Derivate konnten wir in der Vielfalt von auftretenden Produkten noch nicht identifizieren.

Überraschend ist auch das Ergebnis bei Verwendung von Ketonen mit noch höherem Elektronenzug an der Carbonylgruppe, $\text{CF}_3-\text{CO}-\text{Me}$ und $\text{CF}_3-\text{CO}-\text{CF}_3$ (siehe Gl. 8). Hier werden in guter Ausbeute die Dioxastannolane XVIIIc, d erhalten. Ein plausibler Mechanismus wird in Gl. 8 dargestellt: Mit dem elektronenarmen Keton wird ein 1,3-Dipol gebildet, der im Falle von XVIIa und b zu rasch fragmentiert (k_a) für die bimolekulare Reaktion mit dem zweiten Keton-Molekül (k_b), im Fall von XVIIc und d aber durch den verstärkten Elektronenzug von R und R' dafür langlebig genug ist.

Ein Abfangen des Dipols mit Dipolarophilen unterschiedlicher π -Elektronendichte [19] gelang zunächst nicht, sei es, dass der Dipol zu kurzlebig ist (XVIIa, b), sei es, bei XVIIc, aus anderen Gründen: Cyclohexen wirkt nicht, Fumarodinitril verhindert die Photolyse von I durch Löschen des Keton-Tripletts, während 1-t-Bu-1-Me₂N-ethen unter unseren Bedingungen mit dem Keton ein Oxetan bildet (Paterno-Büchi-Reaktion). Thermisch (80°C) findet keine Umsetzung nach Gl. 8

statt, wir beobachteten ausschliesslich den Spontanzerfall von I. Versuche mit weiteren Dipolarophilen sind geplant.

Der Vorschlag gemäss Gl. 8 steht mit den bisher bekannten Fakten im Einklang, ein Beweis für den Mechanismus steht noch aus und wird von uns angestrebt.



Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Schweissargon durchgeführt. Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Labormethoden [20]. Die mit einem Magnetrührkern gut durchmischten Reaktionslösungen wurden in Quarz-Schlenkrohren bei 11°C von aussen bestrahlt. Hierbei fand die 150 W-Hg-Hochdrucklampe TQ 150 der Fa. Hanau Verwendung.

Zur instrumentellen Analytik standen folgende Geräte zur Verfügung: ¹H-NMR: Varian EM 360 A (chemische Verschiebung gegen Me₄Si intern); IR: Perkin-Elmer 457 und 577; Elementaranalysen: Heraeus Micro CHN Monar und Carlo Erba Mod. 1106; Molmassenbestimmungen: Dampfdruck-Osmometer der Firma Knauer (Messtemperatur 37°C, Lösungsmittel Benzol, Eichsubstanz Benzil, Konzentrationsbereich ca. 5 × 10⁻² mol l⁻¹). Die Ausgangsverbindungen 1,2-Bis(phenylthio)tetramethyldistannan (I) [3], 1,1,1-Trifluoracetophenon [21], 2-Acetylbenzofuran [22], Fluoraceton und 1,1-Difluoraceton [23], 1,1,1-Trifluoraceton [24], Benzoylcyanid [25], 1,8-Diacetylnaphthalin [26], Bis-2-thienylketon [27] und 2,2'-Diacetyldiphenyl [28] wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt. Hexafluoraceton wurde durch Behandlung des käuflichen Hydrates mit P₄O₁₀ erhalten.

Alle anderen Ausgangsverbindungen sind Handelspräparate, die ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden.

2,2-Dimethyl-4,4,5,5-tetraphenyl-1,3,2-dioxastannolan (II)

Eine Lösung von 0.56 g (1.09 mmol) I und 0.40 g (2.20 mmol) Benzophenon in 10 ml Benzol wird 8 h bestrahlt. Der ausgefallene farblose Feststoff II wird über eine Argonfritte abgetrennt, mit 2 × 2 ml Solvens nachgewaschen und bei 25°C/15 Torr getrocknet. Er ist in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Ausbeute 0.34 g (61%); Schmp. 140°C (Zers.); Elementaranalyse: Gef.: C, 63.63; H, 5.04. C₂₈H₂₆O₂Sn (513.2) ber.: C, 65.52; H, 5.12%. Hydrolyse: 0.2 g Substanz werden mit 1 g NaOH und 20 ml H₂O intensiv geschüttelt. Nach Extraktion mit 10 ml Benzol und Abziehen des Solvens ist Benzpinakol erhältlich (Identifizierung über Schmp. 181°C, ¹H-NMR und IR).

Dispiro[xanthen-9,4'-2',2'-dimethyl-1',3',2'-dioxastannolan-5',9''-xanthen] (III)

Eine Lösung von 0.29 g (0.56 mmol) I und 0.22 g (1.12 mmol) Xanthon in 7 ml Benzol wird 8 h bestrahlt. Aufarbeitung wie unter (II) ergibt einen in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Feststoff. Ausbeute 0.18 g (59%); Schmp. 172°C (Zers.); Elementaranalyse: Gef.: C, 61.78; H, 4.47. $C_{28}H_{22}O_4Sn$ (541.2) ber.: C, 62.14; H, 4.11%. Hydrolyse, wie bei II beschrieben, führt zu 9,9'-Dihydroxy-9,9'-bixanthenyl (Identifizierung wie dort).

Dispiro[fluoren-9,4'-2',2'-dimethyl-1',3',2'-dioxastannolan-5',9''-fluoren] (IV)

Eine Lösung von 0.53 g (1.03 mmol) I und 0.37 g (2.05 mmol) Fluorenon in 10 ml Benzol wird 8 h bestrahlt. Aufarbeitung wie bei II ergibt einen in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich farblosen Feststoff. Ausbeute 0.35 g (67%); Schmp. 200°C (Zers.); Elementaranalyse: Gef.: C, 65.57; H, 4.36. $C_{28}H_{22}O_2Sn$ (509.2) ber.: C, 66.04; H, 4.36%. Hydrolyse: 0.25 g Substanz werden mit 40 ml 10% Essigsäure geschüttelt und mit 15 ml Benzol extrahiert. Die organische Phase wird mit weiteren 40 ml Säure gewaschen und kurz über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Benzols ist 9,9'-Dihydroxy-9,9'-bifluorenyl erhältlich (Identifizierung über Schmp., IR und 1H -NMR).

2,2-Dimethyl-4,4,5,5-tetrakis(2-thienyl)-1,3,2-dioxastannolan (V)

Eine Lösung von 1.19 g (2.31 mmol) I und 0.90 g (4.63 mmol) Bis-2-thienylketon in 15 ml n-Hexan und 5 ml Benzol wird 27 h bestrahlt. Aufarbeitung wie bei II ergibt einen in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen farblosen Feststoff. Ausbeute 0.74 g (60%); Schmp. 142°C (Zers.); Elementaranalyse: Gef.: C, 43.95; H, 3.59. $C_{20}H_{18}O_2S_4Sn$ (537.3) ber.: C, 44.71; H, 3.38%. Hydrolyse wie bei IV führt zu Tetrakis-2-thienylethandiol (Identifizierung wie dort).

2,2,4,5-Tetramethyl-4,5-diphenyl-1,3,2-dioxastannolan (Xa)

Eine Suspension von 0.56 g (1.09 mmol) I und 0.26 g (2.2 mmol) Acetophenon in 20 ml n-Hexan wird 18.5 h bestrahlt. Aufarbeitung wie bei II ergibt einen farblosen Feststoff. Ausbeute 0.19 g (45%); Schmp. 286°C (Zers.); Elementaranalyse: Gef.: C, 54.4; H, 5.8. $C_{18}H_{22}O_2Sn$ (389.0) ber.: C, 55.07; H, 5.70%. Mol-Gew.: 455 (dampfdruck-osmometrisch). Hydrolyse wie bei II führt zu *d,l*-2,3-Diphenylbutandiol(2,3) (Identifizierung per 1H -NMR).

2,2-Dimethyl-4,5-diphenyl-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3,2-dioxastannolan (Xb)

Eine Suspension von 0.68 g (1.32 mmol) I und 0.46 g (2.6 mmol) 1,1,1-Trifluoracetophenon in 20 ml n-Hexan wird 24 h bestrahlt. Aufarbeitung wie bei II ergibt einen farblosen Feststoff. Ausbeute 0.26 g (40%); Schmp. 250°C (Zers.); Elementaranalyse: Gef.: C, 43.4; H, 5.8. $C_{18}H_{16}F_6O_2Sn$ (497.0) ber.: C, 43.50; H, 3.25%. Mol-Gew.: 636 (dampfdruck-osmometrisch). Hydrolyse: ca. 50 mg Substanz werden mit 3 ml 1N HCl und 3 ml Benzol intensiv geschüttelt. In der organischen Phase ist *meso*-1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2,3-diphenylbutandiol(2,3) nachweisbar (Identifizierung durch 1H -NMR- und ^{19}F -NMR).

2,2,4,5-Tetramethyl-4,5-bis(β -naphthyl)1,2,3-dioxastannolan (Xc)

Eine Lösung von 0.56 g (1.08 mmol) I und 0.37 g (2.2 mmol) β -Acetyl-naphthalin in 15 ml Benzol wird 10 h bestrahlt. Durch Abziehen des Benzols, Zugabe von 15 ml

n-Hexan und Kühlung auf -40°C fällt man den farblosen Feststoff Xc aus. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur haftet dieser als zähes Öl an der Glaswand. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Rückstand getrocknet. Ausbeute 0.41 g (77%); Elementaranalyse: Gef.: C, 64.55; H, 5.36. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Sn}$ (489.2) ber.: C, 63.84; H, 5.36%. Hydrolyse wie bei II führt zu 2,3-Bis(β -naphthyl)butandiol(2,3) (51% *meso* und 49% *dl*, Identifizierung mittels $^1\text{H-NMR}$).

2,2,4,5-Tetramethyl-4,5-bis(2-benzofuryl)-1,3,2-dioxastannolen (Xd)

Eine Lösung von 0.98 g (1.90 mmol) I und 0.61 g (3.8 mmol) 2-Acetylbenzofuran in 15 ml Benzol wird 12 h bestrahlt. Das Solvens wird abgezogen und der Rückstand kurz mit 5 ml n-Hexan aufgeköcht, wobei der farblose Feststoff Xd ausfällt. Nach langsamen Abkühlen wird wie bei II aufgearbeitet. Ausbeute 0.34 g (38%); Schmp. ca. 125°C (Zers. ca. 220°C); Elementaranalyse: Gef.: C, 55.87; H, 5.00. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Sn}$ (469.1) ber.: C, 56.33; H, 4.72%. Mol.-Gew.: 689 (dampfdruck-osmometrisch).

meso-dl-2,3-Bis(2-benzofuryl)butandiol(2,3)

Eine Lösung von 2.50 g (4.85 mmol) I und 1.63 g (10.2 mmol) 2-Acetylbenzofuran in 45 ml Benzol wird 15 h bestrahlt. Dann wird mit 50 ml 10% Essigsäure intensiv geschüttelt, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Benzol abgezogen. Der Rückstand wird über eine kurze Säule (Al_2O_3 , Aktivitätsstufe 3, Chloroform) chromatographiert; die ersten 60 ml Eluat enthalten $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{SPh})_2$.

Unter Verwendung von abs. MeOH als Laufmittel lassen sich aus weiteren 50 ml Eluat 0.34 g eines nicht genauer untersuchten hellgelben Feststoffes uneinheitlicher Zusammensetzung gewinnen. Die folgenden 70 ml enthalten das Diol, das bei 5×10^{-3} Torr getrocknet wird. Ausbeute 0.35 g (23%); Schmp. ca. 50°C ; Elementaranalyse: Gef.: C, 75.2; H, 5.9. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (322.4) ber.: C, 74.52; H, 5.63%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.66 (s, 6H, Me), 3.40 (s, 2H, OH), 6.70 (s, 2H, Furan-H); 7.0–7.7 (m, 8H, Ar) (Isomer 1, 61%), δ 1.76 (s, 6H, Me), 3.53 (s, 2H, OH), 6.52 (s, 2H, Furan-H), 7.0–7.7 (m, 8H, Ar) (Isomer 2, 39%).

2,2-Dimethyl-4,5-dicyano-4,5-diphenyl-1,3,2-dioxastannolan (Xe)

Eine Lösung von 0.99 g (1.92 mmol) I und 1.01 g (7.7 mmol) Benzoylcyanid in 10 ml Benzol wird 9 h bestrahlt. Der ausgefallene farblose Feststoff Xe wird wie bei II beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute 0.60 g (76%); Schmp. 185°C (Zers.); Elementaranalyse: Gef.: C, 52.5; H, 3.8; N, 6.4. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ (411.0) ber.: C, 52.60; H, 3.92; N, 6.82%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.17 (s, 6H, MeSn, $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$ 75/78 Hz), 6.9–7.6 (m, 10H, Ar) (*dl*-Isomer, ca. 75%), δ 0.72 (s, 3H, MeSn), 1.48 (s, 3H, MeSn) 6.9–7.6 (m, 10H, Ar), die $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$ konnten aufgrund der geringen Löslichkeit der Probe nicht bestimmt werden. Hydrolyse: 50 mg Substanz werden wie bei II beschrieben hydrolysiert. Die organische Phase enthält nur Benzil (GC).

Reaktion von I mit o,o'-Diacetyldiphenyl

Eine Lösung von 1.07 g (2.07 mmol) I, 0.49 g (2.1 mmol) Diketon und 15 ml Benzol wird 7 h bestrahlt. Aufarbeitung wie bei II führt zur Isolierung von XI. Ausbeute 0.66 g (88%); Schmp. 254°C (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 55.3; H, 5.2. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Sn}$ (387.0) ber.: C, 55.86; H, 5.21%. Hydrolyse von 0.2 g Substanz mit 0.2 ml konz. HCl/3 ml Chloroform führt nach Einengen und Trocknen bei $100^{\circ}\text{C}/5$

$\times 10^{-3}$ Torr (Me_2SnCl_2 sublimiert) zu *trans*-9,10-Dihydro-9,10-dihydroxy-9,10-dimethylphenanthren (XII), Schmp. 163°C.

Reaktion von I mit 1,8-Diacetylnaphthalin zu XIII, sowie dessen Hydrolyse zu 4,5,9,10-Tetrahydroxy-4,5,9,10-Tetramethyl-4,5,9,10-Tetrahydro-1,2,3:6,7,8-di(1',8'-naphtho)-cyclodecen (XIV)

Eine Lösung von 1.96 g (3.78 mmol) I, 0.80 g (3.8 mmol) Diketon und 20 ml Benzol wird 20 h bestrahlt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand 10 min mit 14 ml n-Hexan unter Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene farblose Feststoff XIII wird wie bei II aufgearbeitet. Ausbeute 0.89 g (65%); Schmp. 120°C (Zers.); Elementaranalyse: Gef.: C, 53.3; H, 5.1. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Sn}$ (361.1) ber.: C, 53.23; H, 5.03%. Hydrolyse: 0.66 g Substanz werden mit 1 g NaOH, 10 ml Benzol und 10 ml H_2O wie bei II beschrieben hydrolysiert. Man erhält einen gelben amorphen Feststoff XIV. Ausbeute 0.30 g (77%); Schmp. ca. 80°C; Elementaranalyse: Gef.: C, 77.8; H, 6.1. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (428.9) ber.: C, 78.48; H, 6.59%. Mol.-Gew. 432 (dampfdruckosmometrisch); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.4–2.6 (m, 16H, Me und OH, Isomerengemisch!), 7.0–8.0 (m, 12H, Ar), Verunr. 5% 1,8-Diacetylnaphthalin.

Reaktion von I mit Fluoraceton

Eine Lösung von 1.59 g (3.08 mmol) I und 0.53 g (7.0 mmol) Fluoraceton in 20 ml Benzol wird 4 h bestrahlt. Analog zum Vorgehen bei II lässt sich lediglich Me_2SnO isolieren. Ausbeute 0.42 g (83%); Schmp. > 300°C. Die Reaktionslösung enthält 56% Fluoraceton, 85% $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{SPh})_2$ und 15% I. Mittels GC/MS-Kopplung sind weitere F-haltige Verbindungen nachweisbar, die Identifizierung gelingt jedoch vorerst nicht.

Reaktion von I mit 1,1-Difluoroaceton

Eine Lösung von 0.98 g (1.90 mmol) I und 0.45 g (4.7 mmol) 1,1-Difluoroaceton in 14 ml Benzol wird 20 h bestrahlt. Analog zum Vorgehen bei II lässt sich nur Me_2SnO isolieren. Ausbeute 0.30 g (96%); Schmp. > 300°C. Die Reaktionslösung enthält 55% 1,1-Difluoroaceton und 100% $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{SPh})_2$. Mittels GC/MS-Kopplung nachweisbare weitere F-haltige Verbindungen können vorerst nicht identifiziert werden.

2,2,4,5-Tetramethyl-4,5-bis(trifluormethyl)-1,3,2-dioxastannolan (XVIIIc)

Eine Suspension aus 2.50 g (4.84 mmol) I und 1.28 g (11.4 mmol) 1,1,1-Trifluoroaceton in 19 ml n-Hexan wird 13 h bestrahlt. Aufarbeitung wie bei II führt zu einem farblosen Feststoff XVIIIc. Ausbeute 1.55 g (86%); Schmp. 132°C (Zers.); Elementaranalyse: Gef.: C, 25.2; H, 3.6. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{F}_6\text{O}_2\text{Sn}$ (372.9) ber.: C, 25.77; H, 3.24%. Mol.-Gew. 528 (dampfdruck-osmometrisch).

2,2-Dimethyl-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2-dioxastannolan (XVIIIId)

Eine Suspension von 1.57 g (3.04 mmol) I in 20 ml einer gesättigten Lösung von Hexafluoroaceton in n-Hexan wird 33 h bestrahlt. Aufarbeitung wie bei II führt zum farblosen Feststoff XVIIIId. Ausbeute 0.92 g (63%); Schmp. 125°C (Zers.); Elementaranalyse: Gef.: C, 19.5; H, 1.7. $\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_{12}\text{O}_2\text{Sn}$ (480.8) ber.: C, 19.99; H, 1.26%.

Bis-O-trimethylstannylbrenzkatechin

In eine Lösung von 3.04 g (12.9 mmol, 2.50 ml) $\text{Me}_3\text{SnNEt}_3$ in 30 ml Et_2O

werden portionsweise 0.70 g (6.35 mmol) Brenzkatechin eingetragen (schwach exotherme Reaktion). Nach 5 min wird das Solvens abgezogen, der feste farblose Rückstand wird kurz bei Raumtemperatur/ 5×10^{-3} Torr getrocknet. Ausbeute 2.36 g (85%). Beim Erwärmen tritt ohne vorheriges Schmelzen Zersetzung zu Me_4Sn und Dioxastannolen ein, weshalb eine Elementaranalyse scheitert. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.53 (s, 18H, Me_3Sn , $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$ 56 Hz) (unaufgelöst), 6.6–6.8 (s, breit, 4H, Ar).

Thermolyse von Bis-O-trimethylstannylbrenzkatechin

Eine Lösung von 0.60 g (1.38 mmol) Bis-O-trimethylstannylbrenzkatechin und 0.38 ml (0.33 g, 3.6 mmol) Toluol (int. Standard) in 15 ml Benzol wird 13 h zum Sieden erhitzt. Die gallertige Masse wird mit 10 ml Benzol verdünnt. Die Lösung enthält 84% d.Th. an Me_4Sn ($^1\text{H-NMR}$). Aufarbeitung nach Abziehen des Benzols und Aufnehmen in 5 ml n-Hexan wie bei II führt zum Dioxastannolen. Ausbeute 0.30 g (85%); Schmp. $> 300^\circ\text{C}$; Elementaranalyse: Gef.: C, 36.98; H, 3.70. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Sn}$ (256.9) ber.: C, 37.40; H, 3.93%. Das IR-Spektrum ist mit dem eines unabhängigen [29] dargestellten Vergleichspräparates identisch.

2,2-Dimethyl-naphtho[2,1-d][1,3,2]dioxastannolen

Eine Lösung von 0.27 g (1.7 mmol) 1,2-Dihydroxynaphthalin, 0.80 g (3.4 mmol) $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ und 0.50 ml (0.43 g, 4.7 mmol) Toluol (int. Standard) in 10 ml Benzol wird 13 h zum Sieden erhitzt. Die Lösung enthält Diethylamin sowie 95% d.Th. an Me_4Sn ($^1\text{H-NMR}$). Das ausgefallene leicht bräunlich gefärbte Dioxastannolen wird abfiltriert, mit 2 ml Benzol gewaschen und getrocknet (bei Raumtemperatur/ 5×10^{-3} Torr). Ausbeute 0.46 g (89%); Schmp. $> 300^\circ\text{C}$; Elementaranalyse: Gef.: C, 47.20; H, 4.14. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Sn}$ (306.9) ber.: C, 46.95; H, 3.94%. Derivatisierung mittels Acetylchlorid [3] führt zu Me_2SnCl_2 und Naphthalin-1,2-diacetat.

2,2,4,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxastannolan aus $\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{Ph}_2$ und Acetaldehyd

Eine Lösung von 1.13 g (2.50 mmol) $\text{Me}_4\text{Sn}_2\text{Ph}_2$ und 0.45 g (10.2 mmol, 0.57 ml) Acetaldehyd in 20.5 ml Benzol wird 17 h bestrahlt. Nach Abziehen der Leichtsieder wird das farblose ausgefallene Dioxastannolan in 5 ml n-Hexan aufgeschlämmt und wie bei II beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute 0.27 g (46%); Schmp. $> 300^\circ\text{C}$. IR-Übereinstimmung mit Vergleichsspektrum [3].

Photolyse von Bis-O-(phenyldimethylstannyl)butandiol(2,3)

Eine Lösung von 0.37 g (0.67 mmol) stannyliertem Diol in 5.5 ml Benzol wird 30 h bestrahlt. Aufarbeitung wie oben führt zu 76 mg (48%) Dioxastannolan. Beim Aufbewahren obiger Lösung unter Lichtausschluss bei 20°C zerfällt das stannylierte Diol gleich schnell ($^1\text{H-NMR}$ -Vergleich). Wird obige Lösung mit 78 mg (1.77 mmol, 0.10 ml) Acetaldehyd bestrahlt, so lassen sich nach 13 h 117 mg (74%) Dioxastannolen isolieren.

Literatur

- 1 B. Watta, W.P. Neumann und J. Sauer, *Organometallics*, 4 (1985) 1954.
- 2 H. Fobbe, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1982 und Dissertation, Universität Dortmund 1985.
- 3 K.-H. Scherping und W.P. Neumann, *Organometallics*, 1 (1982) 1017. Dort weitere Literatur.

- 4 K.-H. Scherping, Dissertation, Universität Dortmund 1981.
- 5 H. Fobbe und W.P. Neumann, in Vorbereitung, siehe auch [2].
- 6 Ch. Grugel, W.P. Neumann und P. Seifert, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 2205.
- 7 W.P. Neumann und A. Schwarz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 844; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 812.
- 8 Über andere metallvermittelte reduktive Dimerisierungen von Ketonen siehe z.B. C. Ferri; *Reaktionen der organischen Synthese*, Verlag Thieme, Stuttgart 1978. Dort weitere Zitate.
- 9 J.-C. Pommier und J. Valade, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) 433.
- 10 B. Mathiasch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 425 (1976) 249.
- 11 (a) A.G. Davies, A.J. Price, H.M. Dawes und M.B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C1; (b) S. Roelens und M. Taddei, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1985) 799.
- 12 Ch. Grugel, W.P. Neumann, J. Sauer und P. Seifert, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 2847.
- 13 H. Hillgärtner, W.P. Neumann und B. Schroeder, *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 586.
- 14 K. Dören, Dissertation Universität Dortmund 1982.
- 15 R. Huisgen, Diskussionsbemerkung nach dem Vortrag von W.P. Neumann, München, 13.6.1983.
- 16 W. Ando, M. Ikeno und A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6447; W. Ando, M. Ikeno und A. Sekiguchi, *ibid.*, 100 (1978) 3613; M. Ishikawa, K.-I. Nakagawa und M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 135 (1977) C45.
- 17 J. Satgé, *Pure and Appl. Chem.*, 56 (1984) 137.
- 18 J.H. Atherton, R. Fields und R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. C*, (1971) 366.
- 19 R. Huisgen, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 403; *Pure and Appl. Chem.*, 52 (1980) 2283; R. Sustmann und H. Trill, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 887.
- 20 D.D. Perrin, W.L.F. Amarego und D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, 2nd Ed. 1980.
- 21 T.F. Mc Grath und R. Levine, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3634.
- 22 R. Stoermer, C.W. Chrydenius und E. Schinn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 57 (1924) 74.
- 23 A.Ia. Jakubovich, N.A. Bogoslovski, E.P. Pravova und S.M. Rozenstein, *Zh. Obshch. Khim.*, 28 (1958) 2288.
- 24 A. Sykes, J.C. Tatlow und C.R. Thomas, *J. Chem. Soc.*, (1956) 837.
- 25 F. Asinger, A. Saus, H. Offermanns und H.-D. Hahn, *Liebigs Ann. Chem.*, 691 (1965) 92.
- 26 R. Criegee, L. Kraft und B. Rank, *Liebigs Ann. Chem.*, 507 (1933) 159.
- 27 R.M. Acheson, K.E. Mac Phee, P.G. Philpott und J.A. Bartrop, *J. Chem. Soc.*, (1956) 698.
- 28 R.G.A. Bacon und W.S. Lindsay, *J. Chem. Soc.*, (1958) 1382.
- 29 H.J. Emeléus und J.J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 328.