

Organozinnverbindungen

XXXIII *. Die erste Komplexbildung zwischen Organozinn- und Nitroderivaten: Reaktionen der Zinn–Alkyl-Bindung

Talal A.K. Al-Allaf **, U. Kobs und W.P. Neumann *

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

(Eingegangen den 17. März 1989)

Abstract

Although trimethylstannylbenzene in presence of $\text{MeCOCl} \cdot \text{AlCl}_3$ undergoes a carbodestannylation to give acetophenone, its 2- NO_2 , 3- NO_2 , 4- NO_2 , and 2,4-(NO_2)₂ derivatives (**1a–d**) exhibit a surprising, high activation of the aliphatic C–Sn bond (Me–Sn) which allows a single cleavage to give the corresponding dimethylchlorostannyl nitrobenzenes (**2a–d**) quantitatively without any aryl–Sn bond cleavage. A strong, hitherto unknown, intramolecular pentacoordination at the tin in **2a** and **2d** via complexation by the *ortho* nitro groups, is indicated by the IR, ¹H-, ¹³C-, and ¹¹⁹Sn NMR spectral data. In contrast, reaction of iodine with **1a–d**, or with **2a–d** results in exclusive S_Ear *ipso* substitution of all stannyl groups. The mechanisms are discussed, preparative procedures and spectroscopic details are described.

Zusammenfassung

Während Trimethylstannylbenzol mit $\text{MeCOCl} \cdot \text{AlCl}_3$ unter Carbodestannylierung Acetophenon bildet, finden wir bei seinen 2- NO_2 -, 3- NO_2 -, 4- NO_2 - und 2,4-(NO_2)₂-Derivaten (**1a–d**) eine überraschende, hohe Aktivierung der aliphatischen C–Sn-Bindungen (Me–Sn), die zu einer und nur einer Spaltung führt. Es entstehen quantitativ die entsprechenden Dimethylchlorozinn-nitrobenzole (**2a–d**) ohne jegliche Spaltung von Aryl–Sn-Bindungen. Für **2a** und **2d** wird eine bisher unbekannte, starke, intramolekulare Pentakoordination am Zinn infolge Komplexierung durch die *ortho*-Nitrogruppen mittels IR-, ¹H-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopie bewiesen. Iod ergibt, im Gegensatz zu obigem, ausschließlich eine

* Für XXXII. Mitt. Siehe [1].

** Department of Chemistry, College of Science, University of Mosul, Iraq; Stipendiat des Deutschen Akademischen Austauschdienstes 1988.

S_E -*ar-Ipso*-Substitution sämtlicher Stannylgruppen sowohl in **1a–d** wie in **2a–d**. Die Mechanismen werden diskutiert, präparative Vorschriften und spektroskopische Einzelheiten angegeben.

Einführung

Die Spaltung von C–Sn-Bindungen und ihr Mechanismus gehören zu den ältesten und dauerhaftesten Untersuchungsobjekten der Organozinn-Chemie [2]. Besonderes Interesse gewannen hierbei die Arylzinn-Bindungen. Sie wurden, nach einigen frühen Beobachtungen [3], als elektrophile Substitution am Aromaten angesprochen und detailliert untersucht [4,5].

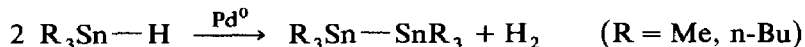
In neuester Zeit haben derartige Reaktionen zusätzliche Bedeutung erlangt, seit Organozinnverbindungen verbreitet als Synthone in der organischen Synthese eingesetzt werden [6]. In diesem Laboratorium konnte eine Reihe von synthetisch vorteilhaften Carbo- und Heteroatom-Destannylierungen entwickelt werden, wobei dirigierende oder desaktivierende Einflüsse anderer Substituenten am Aromaten durch die Stannylgruppe als überlegene Abgangsgruppe überwunden und gezielte *Ipso*-Substitutionen möglich wurden [7–9]. Im Zuge dieser Studien war nun die Einwirkung anderer Substituenten am Aromaten auf das Verhalten der Stannylgruppe zu untersuchen. Nachfolgend berichten wir über unerwartete Wechselwirkungen zwischen Nitro- und Stannylgruppen am Benzolkern.

Ergebnisse und Diskussion

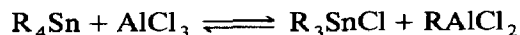
Nitrogruppen am Benzolkern gehören zu den am stärksten elektronenziehenden Gruppen, wobei $-I$ - und $-M$ -Effekte gleichsinnig wirken: $\sigma_p = 0.81$, $\sigma_m = 0.71$ [10]. Unser Ziel war es nun, den Einfluß von Nitrogruppen auf die Reaktivität von Stannylbenzol PhSnR_3 zu klären, insbesondere auf die Spaltbarkeit der Aryl–Sn- und der Alkyl–Sn-Bindungen. Als elektrophile Testreagentien dienten uns das Friedel–Crafts-System $\text{MeCOCl} \cdot \text{AlCl}_3$ und Iod.

Hierzu wählten wir 2- NO_2 - (**1a**), 3- NO_2 - (**1b**), 4- NO_2 - (**1c**) und 2,4-(NO_2)₂-Trimethylstannyl-benzol (**1d**) und gewannen diese in prinzipiell bekannter Weise [11,12] aus den entsprechenden Iod-nitro-benzolen mit Distannan, **1d** auf diesem Wege erstmalig. Die Ausbeuten ließen sich gegenüber Literaturangaben erhöhen.

Das hierfür benötigte Hexamethyl- und ebenso Hexa-*n*-butyl-distannan erhielten wir in einer verbesserten, sehr einfachen, raschen und quantitativen Reaktion aus den Hydriden:



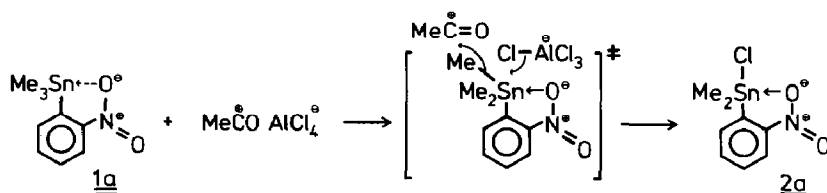
Setzten wir **1a** mit AlCl_3 allein um, so trat lediglich eine langsame und unspezifische Redistribution, wie sie für Zinnalkyle allgemein bekannt ist [2], ein:



Gaben wir aber Acetylchlorid hinzu, so wurde bei -20°C sofort eine Methylgruppe abgespalten, und es entstand das bisher unbekannte 1-Dimethyl-chlorstannyl-2-nitrobenzol (**2a**). Weder bei Raumtemperatur noch in siedendem Chloroform (61°C) beobachteten wir irgendeine Weiterreaktion, also weder die, ursprünglich

erwartete, Verdrängung der Stannyl- durch die Acetylgruppe, noch eine Weiterchlorierung.

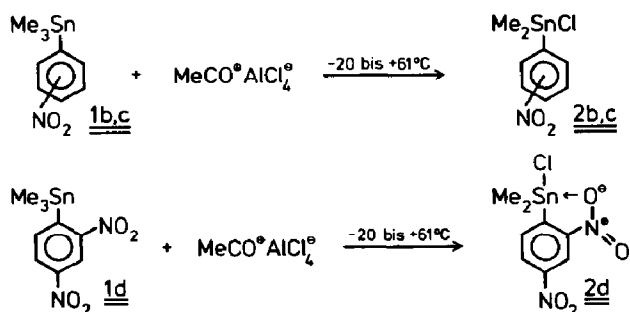
Die NMR-, insbesondere aber die IR-Spektroskopie zeigten uns eine überraschende, intramolekulare Pentakoordination am Sn, siehe Tabelle 1 (neue $\nu(\text{N}-\text{O})$ bei 1303 cm^{-1}), wie sie mit Nitrogruppen noch nicht beobachtet wurde. Diese nucleophile Stabilisierung am Sn dürfte einerseits die äußerst leichte Verdrängung der Alkylgruppen in **1a** bedingen, andererseits aber die Stabilisierung von **2a** gegen weitere nucleophile Angriffe am Sn, also die Weiterchlorierung verhindern:



Die intramolekulare Pentakoordination ist bei **2a** auch durch ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie gesichert, siehe Tabelle 1.

Eine vergleichbare Pentakoordination am Sn durch Substituenten im selben Molekül wurde bei Ketostannanen bekannt [11] und konnte bei eigenen Arbeiten für stereospezifische Umsetzungen benutzt werden [14]. Sie ist stark für Triorganozinn-monohalogenide und kann jedenfalls für die Tetraorganozinnverbindung **1a** aus den Spektren in Lösung nicht abgeleitet werden, siehe Tabelle 1. Das schließt ihr Vorhandensein jedoch nicht aus, was z. B. im Kristall überprüft werden müßte. Jedenfalls konnte kürzlich auch für eine Tetraorganozinnverbindung im Kristall Pentakoordination durch intramolekulare Komplexierung mit einer Carbonylgruppe bewiesen werden [15], während in Lösung Tetrakoordination am Sn vorlag (IR, ^{13}C -, ^{119}Sn -NMR).

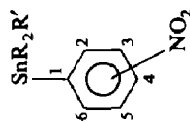
Beim 3- NO_2 -Derivat **1b** und 4- NO_2 -Derivat **1c** können derartige Koordinationen beim Übergang zu **2b** bzw. **2c** nicht intramolekular aufgebaut werden, wohl aber intermolekular. Zwar wird wie bei **1a** ein Me-Rest sehr leicht abgespalten und die Weiterreaktion verhindert, aber in den IR- und NMR-Spektren in Lösung ist, wie bei Lit. [15], kein deutlicher Koordinationseffekt auszumachen, siehe Tabelle 1.



Auch hier tritt die Reaktion schon bei -20°C ein, aber selbst bei $+61^\circ\text{C}$ fanden wir keinerlei Weiterreaktion, d. h. auch keine Destannylierung. Beim Diniterodivat **2d** ist ausschließlich die 2-Nitrogruppe beteiligt, siehe Tabelle 1, und die 4-Nitrogruppe läßt auch keine intermolekulare Assoziation erkennen.

Mischten wir Trimethylstannylbenzol und Nitrobenzol in CH_2Cl_2 (1/2),

Tabelle 1

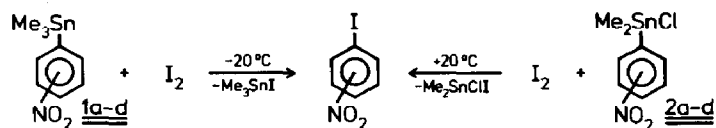
Spektroskopische Daten von **1a-2d**

Verbindung	$^1\text{H-NMR}^a$		$^{119}\text{Sn-NMR}^b$ δ	$^{13}\text{C-NMR}^{a,c}$						IR (KBr) $\nu(\text{NO})$ (cm^{-1})	
	$\delta(\text{CH}_3)$	$^2J(\text{SnCH})$		$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{Cl})$	$\delta(\text{C}2)$	$\delta(\text{C}3)$	$\delta(\text{C}4)$	$\delta(\text{C}5)$		$\delta(\text{C}6)$
1a	0.27	56	-17.2	-7.9 (384.0)	139.3 (396.7)	152.9 (19.0)	123.6 (17.8)	129.1 (-)	133.3 (38.4)	136.8 (25.4)	1348s; 1537s [12]
1b	0.30	56	-20.2	-9.6 (360.0)	144.7 (409.4)	129.5 (38.2)	147.3 (48.3)	122.7 (7.6)	128.2 (43.2)	141.5 (33.0)	1353s; 1539s [12]
1c	0.33	56	-22.6	-9.8 (360.0)	152.7 (404.4)	136.0 (36.9)	121.5 (43.2)	147.6 (10.2)	121.5 (43.2)	136.0 (36.9)	1352s; 1538s [12]
1d	0.47	56	-6.2	-7.4 (386.5)	149.4 (329.3)	153.4 (7.0)	118.4 (17.8)	148.8 (20.3)	126.6 (35.6)	138.4 (28.0)	1352s; 1530s [12]
2a	0.77	72	+4.9	-0.6 (513.7)	138.7 (554.4)	151.0 (17.8)	123.5 (25.4)	130.7 (-)	135.4 (45.8)	137.3 (21.5)	1303s; 1322s; 1512s,sh
2b	0.80	64	+85.2	-1.5 (424.0)	143.4 (516.0)	129.1 (54.0)	147.4 (66.0)	124.1 (10.2)	129.1 (54.0)	141.0 (44.0)	1343s; 1515s
2c	0.85	63	+83.6	-1.7 (420.9)	150.4 (508.6)	135.9 (50.8)	122.5 (53.2)	148.2 (12.6)	122.5 (53.2)	135.9 (50.8)	1346s; 1505s
2d	0.93	72	+8.5	-0.2 (516.2)	147.5 (485.8)	151.5 (20.5)	118.3 (25.4)	149.7 (-)	128.5 (43.2)	139.0 (25.4)	1306m; 1330s; 1342s; 1540s,sh
Nitrobenzol	-	-	-	-	148.0	123.2	128.3	134.5	128.3	123.2	1345s; 1525s [13]

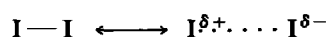
^a In CDCl_3 , δ (ppm) relativ zu TMS. J in Hz. ^b In CDCl_3 , δ (ppm) relativ zu Me_4Sn . ^c In Klammern sind die Kopplungskonstanten $^nJ(\text{Sn,C})$ (Hz) angegeben.

ermöglichten also die intermolekulare Komplexierung, und ließen $\text{MeCOCl} \cdot \text{AlCl}_3$ einwirken, so beobachteten wir die bekannte Carbodestannylierung zu Acetophenon (GC) [7–9]. Dies beweist, daß bei **1a–d** die Festigung der Aryl–Sn-Bindung gegenüber diesem Reagens durch intramolekularen Entzug von Elektronendichte über die NO_2 -Gruppen bewirkt wird. Es liegt also nicht nur eine Aktivierung der Alkyl–Sn-Bindung durch (intra- oder intermolekulare) Komplexierung durch Nitrogruppen vor, sondern auch eine Desaktivierung der Aryl–Sn-Bindung. Insgesamt folgt eine überraschende Umkehr der üblichen Regioselektivität von elektrophilen Spaltungen $\text{Aryl-Sn} \gg \text{Alkyl-Sn}$ zu $\text{Alkyl-Sn} \gg \text{Aryl-Sn}$. Eine ähnliche Umkehr wurde beobachtet, wenn eine Tributylstannylgruppe, an Vinyl oder Aryl gebunden, dem S_E2 -Angriff von I_2 ausgesetzt wurde [16]: War ein starker Donor, ein Carbonyl-Sauerstoff oder eine Me_2N -Gruppe, intramolekular in günstiger Position für die Komplexierung am Sn, so wurde eine Alkyl–Sn-Bindung gespalten. War dies nicht der Fall, wurde die Aryl–Sn- bzw. Vinyl–Sn-Bindung bei weitem schneller getrennt.

So war es interessant, auch auf unsere Verbindungen **1**, **2** Iod einwirken zu lassen, um die Stärke der Komplexierung der Stannylgruppe (und damit ihrer Aktivierung) zu prüfen:



In jedem Fall trat die S_E ar-*Ips*o-Substitution auf, mit **2** bei 20°C vollständig, mit **1** sogar schon bei -20°C . Die Desaktivierung des Aromaten durch die Nitrogruppen wird, überraschend selbst bei **2a**, im Falle des Angriffs durch Iod glatt überwunden durch die Überlegenheit der Stannylreste in **1** und **2** als Austrittsgruppen. Die höhere Polarisierbarkeit von Iod bei der Annäherung an **1** oder **2** dürfte im Gegensatz zu derjenigen des Komplexes $\text{MeCOCl} \cdot \text{AlCl}_3$, für dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten entscheidend sein:



Experimenteller Teil

Bezüglich präparativer und analytischer Methodik, siehe, soweit nicht speziell angegeben, vorangehende Mitt. [1].

^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren: Bruker AM 300.

Ausgangsverbindungen. Me_3SnH [17] und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ [18] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Die Iodnitrobenzole waren Handelspräparate (Janssen) und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Hexamethyldistannan. Zu 17.0 g (0.1 mol) Me_3SnH werden unter intensivem Rühren 20 mg (0.02 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ gegeben, wobei heftig Wasserstoff entweicht (Schaumkopf unter dem Kühler). Im Abstand von 15 min fügt man zwei weitere Portionen à 20 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, sowie nach 2 h eine letzte Portion zu 20 mg hinzu. Es wird über Nacht gerührt und dann destilliert ($75^\circ\text{C}/14$ Torr). Man erhält reines Hexamethyldistannan (GC) in quantitativer Ausbeute.

Hexa-*n*-butyldistannan. Analog zu Me_6Sn_2 aus 55 g (0.19 mol) $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$.

Aufgrund der schnelleren Reaktion ist ein Rühren über Nacht nicht erforderlich. Ausbeute an n-Bu₆Sn₂ (Sdp. 134°C/0.05 Torr): quantitativ.

Trimethylstannyl-nitrobenzole (1a–d). **1a–d** wurden analog [19] aus den entsprechenden Aryliodiden (15 mmol) und Me₃Sn₂ (20 mmol) unter Katalyse von Pd(PPh₃)₄ (1 mol-%) dargestellt. Die spektroskopischen Daten von **1a–d** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

1-Trimethylstannyl-2-nitrobenzol (1a). Ausbeute: 2.8 g (66%); gelbliches Öl.

1-Trimethylstannyl-3-nitrobenzol (1b). Ausbeute: 2.8 g (66%); Schmp. 27°C (Lit. [12] 29°C).

1-Trimethylstannyl-4-nitrobenzol (1c). Ausbeute: 3.1 g (72%); Schmp. 46–47°C (Lit. [12] 45°C).

1-Trimethylstannyl-2,4-dinitrobenzol (1d). Ausbeute: 2.8 g (60%); Schmp. 62–64°C (Lit. [12] 63°C).

1-Dimethyl-chlorstannyl-2-nitrobenzol (2a). In die Lösung von 2.0 g (15 mmol) wasserfreiem AlCl₃ und 1.2 g (15 mmol) Acetylchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ tropft man bei –20°C 2.8 g (10 mmol) 1-Trimethylstannyl-2-nitrobenzol (**1a**) in 10 ml CH₂Cl₂ und rührt 30 min bei –20°C und 2 h bei 20°C, gießt auf 20 ml Eiswasser und rührt 15 min bei 20°C. Die organische Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Man extrahiert die vereinigten wässrigen Phasen mit 20 ml CH₂Cl₂. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der ölige Rückstand mit 50 ml n-Hexan extrahiert und durch Silicagel filtriert. Nach Einengen auf 20 ml und Kühlen auf 0°C kristallisiert **2a** aus. Ausbeute 2.1 g (70%). Schmp. 67–68°C. Analyse: Gef.: C, 31.60; H, 3.40; N, 4.60. C₈H₁₀ClNO₂Sn (306.34) ber.: C, 31.35; H, 3.27; N, 4.57%. Für weitere spektroskopische Daten von **2a–d** siehe Tabelle 1.

1-Dimethyl-chlorstannyl-3-nitrobenzol (2b). Analog zu **2a** aus 2.8 g (10 mmol) **1b**, 1.2 g (15 mmol) Acetylchlorid und 2.0 g (15 mmol) AlCl₃. Ausbeute: 2.0 g (65%). Schmp. 65–66°C. Analyse: Gef.: C, 31.40; H, 3.40; N, 4.70. C₈H₁₀ClNO₂Sn (306.34) ber.: C, 31.35; H, 3.27; N, 4.57%.

1-Dimethyl-chlorstannyl-4-nitrobenzol (2c). Analog zu **2a** aus 2.8 g (10 mmol) **1c**, 1.2 g (15 mmol) Acetylchlorid und 2.0 g (15 mmol) AlCl₃. Ausbeute: 2.0 g (65%). Schmp. 87–88°C. Analyse: Gef.: C, 31.30; H, 3.40; N, 4.70. C₈H₁₀ClNO₂Sn (306.34) ber.: C, 31.35; H, 3.27; N, 4.57%.

1-Dimethyl-chlorstannyl-2,4-dinitrobenzol (2d). Analog zu **2a** aus 2.8 g (8 mmol) **1d**, 1.0 g (12 mmol) Acetylchlorid und 1.6 g (12 mmol) AlCl₃. Ausbeute: 1.9 g (68%), Schmp. 119–120°C. Analyse: Gef.: C, 27.80; H, 2.80; N, 7.90. C₈H₉ClN₂O₄Sn (347.33) ber.: C, 27.33; H, 2.56; N, 7.97%.

Iodierungen. Äquimolare Mengen (2 mmol) **1a–d**, bzw. **2a–d** und Iod werden in 5 ml CH₂Cl₂ 2 h bei 20°C gerührt, dann das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in CDCl₃ aufgenommen und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Dank

T.A.K. Al-A. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für das Stipendium. Die Arbeiten wurden durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Literatur

- 1 H. Fobbe und W.P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 87.
- 2 W.P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin*, Wiley, London, 1970.
- 3 A.P. Skoldinov und K.A. Kocheshkov, *J. Gen. Chem. USSR*, 12 (1942) 398 (*Chem. Abstr.*, 37 (1942) 3064); M. Lesbre und G. Roques, *C.R. 78^e Congr. Socs. Sav. Paris et Dépts., Sect. sci.*, (1953) 423 (*Chem. Abstr.*, 49 (1955) 15768e).
- 4 O. Buchman, M. Grosjean und J. Nasielski, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 1695; P. Baekelmans, M. Gielen, P. Malfroid und J. Nasielski, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 77 (1968) 85. Dort frühere Zitate.
- 5 C. Eaborn und J.G. Stamper, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) 27. Dort frühere Zitate.
- 6 M. Pereyre, J.P. Quintard und A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London, 1986; J.K. Stille, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 504, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 508; W.P. Neumann, *Synthesis*, (1987) 665.
- 7 U. Nußbeutel, Diplomarbeit Universität Dortmund 1987.
- 8 U. Kobs, W.P. Neumann, U. Nußbeutel, A. Lube und O. Thies, unveröffentlicht.
- 9 W.P. Neumann, H. Hillgärtner, K. Baines, R. Dicke, K. Vorspohl, U. Kobs und U. Nußbeutel, *Tetrahedron*, 45 (1989) 951.
- 10 J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd ed., Wiley, New York, 1985, S. 244.
- 11 H.G. Kuivila, J.E. Dixon, F.L. Maxfield, N.M. Scarpa, T.M. Topka, K.-H. Tsai und K.R. Wursthorn, *J. Organomet. Chem.*, 86 (1975) 89.
- 12 A.N. Kashin, I.G. Bumagina, N.A. Bumagin, V.N. Bakunin und I.P. Beletskaya, *J. Org. Chem. USSR*, 17 (1981) 789.
- 13 M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1984.
- 14 A.B. Chopa, L.C. Kol, M.C. Savini, J.C. Podestá und W.P. Neumann, *Organometallics*, 4 (1985) 1036; A.D. Ayala, N. Giagante, J. C. Podestá und W.P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 317.
- 15 B. Jousseume, P. Villeneuve, M. Dräger, S. Roller und J.M. Chezeau, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) C1.
- 16 B. Jousseume und P. Villeneuve, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 513.
- 17 W.P. Neumann und H. Niermann, *Liebigs Ann. Chem.*, 653 (1962) 169.
- 18 E.O. Greaves, C.J.L. Lock und P.M. Maitlis, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 3879.
- 19 H. Azizian, C. Eaborn und A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.*, 215 (1981) 49.