

*Journal of Organometallic Chemistry*, 415 (1991) 343–348  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
JOM 21942

## Verbindungen des Germaniums und Zinns

### IX \*. Ein Stannacyclobuten aus einem sterisch überladenen Chlor(mesityl)stannan

Manfred Weidenbruch \*, Karen Schäfers, Josephin Schlaefke

*Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Strasse 9-11,  
W-2900 Oldenburg (Deutschland)*

Karl Peters und Hans Georg von Schnering

*Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstrasse 1, W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)*  
(Eingegangen den 11. April 1991)

#### Abstract

Reaction of trichloro(mesityl)stannane with 2,4,6-tri-*t*-butylphenyllithium (ArLi) in a 1/2 molar ratio, by rearrangement of one aryl group leads to chloro(mesityl)-2,4,6-tri-*t*-butylphenyl-[2-methyl-2(3,5-di-*t*-butylphenyl)propyl]stannane (**3**). Treatment of **3** with *t*-butyllithium gives the sterically congested stannacyclobutene derivative **4** which is fully characterized including an X-ray structure analysis.

#### Zusammenfassung

Die Umsetzung von Trichlor(mesityl)stannan mit 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyllithium im molaren Verhältnis von 1/2 ergibt unter Umlagerung einer Arylgruppe Chlor(mesityl)-2,4,6-tri-*t*-butylphenyl-[2-methyl-2(3,5-di-*t*-butylphenyl)propyl]stannan (**3**). Einwirkung von *t*-Butyllithium auf **3** liefert das sterisch überladene Stannacyclobuten-Derivat **4**, das vollständig unter Einschluß einer Röntgenstrukturanalyse charakterisiert ist.

#### Einführung

Die Einwirkung von *t*-Butyllithium auf Arylchlorstannane führt in Abhängigkeit von der Raumerfüllung der übrigen Substituenten am Zinn zu verschiedenen Reaktionstypen. Während beispielsweise Di-*t*-butyl(chlor)mesitylstannan glatt unter Transalkylierung reagiert, führt der Ersatz der Mesityl- gegen die 2,4,6-Triisopropylphenylgruppe zur Zinn-Zinn-Bindungsknüpfung [2]. Bei der noch sperrigeren

---

\* VIII. Mitteilung siehe Ref. 1.



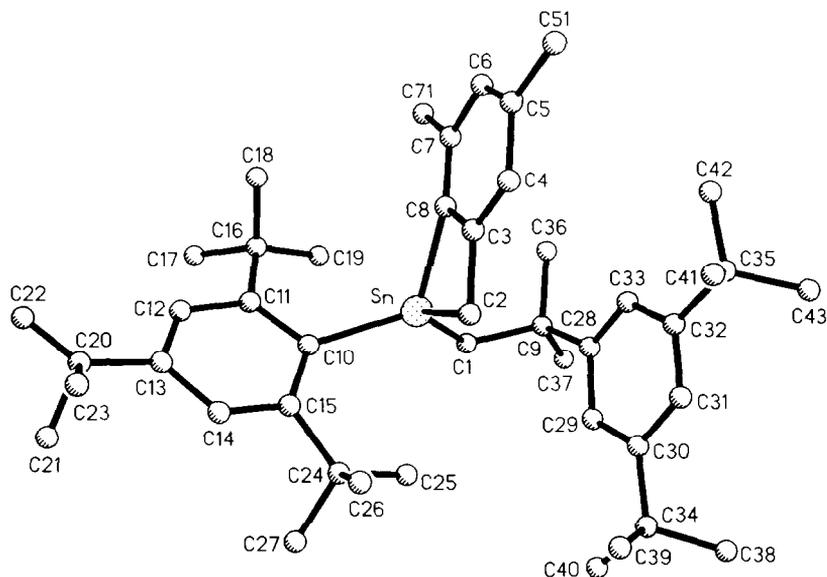


Fig. 1. Molekül von **4** im Kristall mit der Benennung der Atome wie in Tab. 1 und Tab. 2 (ohne Wasserstoffatome).

Methylengruppen den typischen Habitus von AB-Spinsystemen. Die Methylgruppen des 2-Methylpropylsubstituenten spalten diastereotop in zwei Singulets auf. Obgleich diese Daten auf das Vorliegen von **4** hinweisen, war die Bildung eines polymerisationsisomeren Tetrahydrodistannocin-Derivates nicht völlig auszuschließen, zumal im CI-Massenspektrum in geringer Intensität auch höhere Massen auftreten, als sie für **4** zu erwarten sind.

Klarheit schafft die Röntgenstrukturanalyse (Fig. 1, Tab. 1 und Tab. 2), die eindeutig belegt, daß es sich bei dem isolierten Produkt um das Stannacyclobuten-Derivat **4** handelt. Interessanterweise sind weder die endocyclischen noch die exocyclischen Sn–C-Bindungslängen merklich gedehnt. Der sterischen Überladung begegnet das Molekül vielmehr durch einen sehr kleinen Ringbindungswinkel am Zinn, der den exocyclischen C–Sn–C-Winkeln eine entsprechende Aufweitung erlaubt. Während die Ebenen des Stannabenzocyclobuten- und des arylgebundenen 2,4,6-Tri-*t*-butylphenylringes nahezu senkrecht zueinander angeordnet sind, stehen die Ebenen des bicyclischen Molekülfragmentes und der alkylgebundenen 3,5-Di-*t*-butylphenylgruppe fast parallel zueinander.

Die Bildung von **4** dürfte durch einen Angriff der Lithiumbase auf eines der aciden *ortho*-Methyl-C-H-Atome der Mesitylgruppe eingeleitet werden, an die sich die intramolekulare Chlorideliminierung unter Bildung des Vierrings anschließt. Die geringe isolierbare Ausbeute an **4** deutet ebenso wie andere Befunde darauf hin, daß neben der intramolekularen Ringschlußreaktion noch andere Reaktionen ablaufen können, beispielsweise die intermolekulare Bildung eines Achtrings.

## Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) und  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): Bruker AM 300; Massenspektren: Varian-MAT 212. Die

Tabelle 1

Ortsparameter ( $\times 10^4$ ): isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{pm}^2 \times 10^{-3}$ ) (Standardabweichungen) von **4**

Atom	x	y	z	$U$
Sn	2872(1)	2161(1)	496(1)	52(1)
C(1)	4282(5)	2684(3)	203(6)	66(2)
C(2)	2339(5)	2256(3)	2450(5)	67(2)
C(3)	1289(6)	2793(3)	1722(7)	73(2)
C(4)	502(7)	3144(4)	2301(8)	88(3)
C(5)	-332(7)	3659(4)	1523(11)	104(4)
C(6)	-326(7)	3796(4)	172(10)	107(4)
C(7)	514(7)	3433(3)	-442(8)	87(3)
C(8)	1319(5)	2912(3)	340(6)	64(2)
C(9)	4502(6)	3462(3)	816(6)	64(2)
C(10)	2709(4)	1022(3)	-299(5)	48(2)
C(11)	1995(4)	854(3)	-1607(5)	51(2)
C(12)	1553(5)	178(3)	-1816(5)	59(2)
C(13)	1792(5)	-370(3)	-834(5)	59(2)
C(14)	2593(5)	-231(3)	382(5)	57(2)
C(15)	3082(4)	422(3)	665(5)	53(2)
C(16)	1644(6)	1373(3)	-2904(5)	63(2)
C(17)	1733(7)	928(3)	-4214(5)	93(3)
C(18)	447(7)	1724(4)	-3088(7)	95(3)
C(19)	2416(6)	1987(3)	-2817(6)	79(3)
C(20)	1209(7)	-1085(3)	-1084(6)	74(2)
C(21)	2045(13)	-1679(5)	-1363(19)	441(22)
C(22)	289(13)	-1086(6)	-2158(13)	342(13)
C(23)	942(12)	-1324(6)	81(9)	206(9)
C(24)	4087(5)	389(3)	2008(5)	65(2)
C(25)	4804(6)	1015(3)	2210(7)	91(3)
C(26)	3632(7)	337(3)	3301(5)	88(3)
C(27)	4895(6)	-312(3)	1950(6)	84(3)
C(28)	4530(5)	3486(3)	2371(5)	55(2)
C(29)	5382(5)	3044(3)	3299(5)	62(2)
C(30)	5453(5)	3047(3)	4712(5)	62(2)
C(31)	4644(6)	3514(3)	5184(5)	63(2)
C(32)	3803(5)	3962(3)	4307(5)	56(2)
C(33)	3749(5)	3939(3)	2899(5)	54(2)
C(34)	6399(7)	2586(3)	5746(6)	81(2)
C(35)	2958(6)	4475(3)	4919(6)	65(2)
C(36)	3535(7)	4031(3)	-22(5)	83(3)
C(37)	5609(7)	3657(4)	616(7)	85(3)
C(38)	7025(9)	3027(4)	6881(8)	145(5)
C(39)	5806(9)	2018(5)	6385(10)	151(5)
C(40)	7174(9)	2104(5)	5107(9)	154(5)
C(41)	2318(6)	4011(4)	5669(6)	88(3)
C(42)	2052(6)	4913(3)	3792(6)	84(3)
C(43)	3587(6)	5010(3)	5967(7)	89(3)
C(51)	-1252(8)	4074(5)	2123(10)	151(6)
C(71)	467(8)	3645(4)	1900(8)	112(4)

Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, W-5250 Engelskirchen durch.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) mit Standardabweichungen von **4**

Sn–C(2)	220.4(6)	Sn–C(1)	216.6(7)
Sn–C(8)	218.5(5)	Sn–C(10)	218.8(5)
C(2)–C(3)	155.8(8)	C(3)–C(8)	141.7(9)
C(2)–Sn–C(8)	67.5(2)	Sn–C(8)–C(3)	93.5(4)
C(8)–C(3)–C(2)	110.0(6)	C(3)–C(2)–Sn	89.0(4)
C(1)–Sn–C(10)	117.5(2)	C(1)–Sn–C(2)	123.1(2)
C(8)–Sn–C(10)	117.8(2)	C(8)–Sn–C(1)	114.4(2)

*Trichlor(mesityl)stannan (1)*

Abweichend von der Literaturangabe [8] wurde **1** aus 31.0 g (0.12 mol) Zinn-tetrachlorid und einer Suspension von Mesityllithium, das aus 25.0 g (0.125 mol) Brommesitylen und 0.14 mol n-Butyllithium in n-Hexan hergestellt worden war, in 100 ml Toluol bei ca. 10 °C gebildet. Das Gemisch wurde 8 h bei Raumtemperatur gerührt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abtrennen der Salze ergab die fraktionierende Destillation bei 113 °C/0.03 mbar 17 g (40%) **1**, Fp. 74 °C.

*Chlor(mesityl)-2,4,6-tri-t-butylphenyl[2-methyl-2(3,5-di-t-butylphenyl)propyl]stannan (3)*

In Petrolether 40–60 °C wurden zu einer Suspension von **2**, das aus 5.0 g (15 mmol) 1-Brom-2,4,6-tri-t-butylbenzol und 16 mmol n-Butyllithium in n-Hexan gebildet worden war, bei –78 °C 2.24 g (6.50 mmol) **1**, gelöst in 30 ml Petrolether 40–60 °C, getropft. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht, 8 h gerührt, und die Salze wurden abfiltriert. Kristallisation bei –25 °C ergab 2.6 g (52%) **3**, Fp. 175 °C.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.15 (s, 18H, breit); 1.21 (s, 9H); 1.23 (s, 18H); 1.58, 1.63 (jeweils s, 3H, diastereotope  $\text{CH}_3$ -Gruppen); 1.67 (sehr breit); 2.09 (s, 3H); 2.35 (d, 1H;  $\text{CH}_2$ ); 2.47 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(\text{HH})$  13.1 Hz); 6.57 (s, 2H,  $^4J(^{119/117}\text{Sn}^1\text{H})$  23 Hz); 7.19 (t, 1H); 7.21 (s, 2H,  $^4J(^{119/117}\text{Sn}^1\text{H})$  23 Hz); 7.28 (d, 2H,  $^4J(\text{HH})$  1.7 Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  20.84 ( $\text{C}_p$ ); 23.37 ( $\text{C}_p$ ); 31.22 ( $\text{C}_p$ ); 31.55 ( $\text{C}_p$ ); 31.74 ( $\text{C}_p$ ); 32.96 ( $\text{C}_p$ ); 34.45 ( $\text{C}_q$ ); 35.06 ( $\text{C}_p$ ); 38.76 ( $\text{C}_q$ ); 40.09 ( $\text{C}_q$ ); 47.19 ( $\text{CH}_2$ ); 119.87 (CH); 120.04 (CH); 123.44 (CH,  $^3J(^{119/117}\text{Sn}^{13}\text{C})$  62 Hz); 128.99 (CH,  $^3J(^{119/117}\text{Sn}^{13}\text{C})$  54 Hz); 133.43 ( $\text{C}_q$ ); 138.59 ( $\text{C}_q$ ); 143.41 ( $\text{C}_q$ ); 145.10 ( $\text{C}_q$ ); 150.14 ( $\text{C}_q$ ); 150.25 ( $\text{C}_q$ ); 150.37 ( $\text{C}_q$ ); 158.33 ( $\text{C}_q$ ). MS (CI, Isobutan):  $m/z$  729 ( $M^+ - \text{Cl}$ , 100%). Gef.: C, 70.63; H, 9.10.  $\text{C}_{45}\text{H}_{69}\text{ClSn}$  (764.19) ber.: C, 70.73; H, 9.10%.

*3,5-Dimethyl-7-(2,4,6-tri-t-butylphenyl)-7-[2-methyl-2(3,5-di-t-butylphenyl)propyl]-7-stannabicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (4)*

Bei 0 °C wurden zu 2.04 g (2.70 mmol) **3**, gelöst in 70 ml Petrolether 40–60 °C, 4.5 ml einer 1.6 M Lösung von t-Butyllithium in Hexan getropft. Das Gemisch wurde 0.5 h bei 0 °C und 10 h bei Raumtemperatur gerührt, die Salze wurden abfiltriert und das Filtrat auf –25 °C gekühlt. Die erhaltenen gelben Kristalle wurden mehrfach aus Petrolether 40–60 °C kristallisiert. Es resultierten 0.39 g (20%) farblose Plättchen, Fp. 213 °C.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.27 (s, 9H); 1.32 (s, 18H); 1.52 (s, 3H); 1.55 (s, 18H); 1.61 (s, 3H); 2.13 (s, 3H); 2.45 (s, 3H); 2.16 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ); 2.38 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(\text{HH})$  13.0 Hz); 2.26 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ); 2.60 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J(\text{HH})$  14.3 Hz); 6.45 (s, 1H); 6.88 (s, 1H),  $^4J(^{119/117}\text{Sn}^1\text{H})$  24 Hz); 7.30 (d, 2H); 7.40 (t, 1H),  $^4J(\text{HH})$

1.7 Hz); 7.56 (s, 2H,  $^4J(^{119/117}\text{Sn}^1\text{H})$  17.3 Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  21.26 ( $\text{C}_p$ ); 23.05 ( $\text{C}_p$ ); 30.04 ( $\text{C}_p$ ); 31.22 ( $\text{C}_p$ ); 31.50 ( $\text{C}_p$ ); 33.58 ( $\text{CH}_2$ ); 33.91 ( $\text{C}_p$ ); 34.17 ( $\text{C}_p$ ); 34.51 ( $\text{C}_q$ ); 34.92 ( $\text{C}_q$ ); 38.74 ( $\text{C}_q$ ); 38.95 ( $\text{C}_q$ ); 41.71 ( $\text{CH}_3$ ); 119.33 (CH); 120.06 (CH); 122.47 (breit. CH); 125.53 (CH); 129.16 (CH,  $^3J(^{119/117}\text{Sn}^{13}\text{C})$  46 Hz); 134.97 ( $\text{C}_q$ ); 137.66 ( $\text{C}_q$ ); 141.32 ( $\text{C}_q$ ); 148.78 ( $\text{C}_q$ ); 149.58 ( $\text{C}_q$ ); 149.82 ( $\text{C}_q$ ); 151.61 ( $\text{C}_q$ ); 152.39 ( $\text{C}_q$ ); 156.81 ( $\text{C}_q$ ). MS (CI, Methan):  $m/z$  729 ( $M^+ + \text{H}$ , 100%). Gef.: C, 74.16; H, 9.32.  $\text{C}_{45}\text{H}_{68}\text{Sn}$  (727.74) ber.: C, 74.27; H, 9.42%.

#### Röntgenstrukturanalyse von 4

Empirische Formel:  $\text{C}_{45}\text{H}_{68}\text{Sn}$ , molare Masse 727.74;  $a$  1231.3(4),  $b$  1815.1(6),  $c$  997.0(2) pm;  $\alpha$  92.99(2),  $\beta$  105.10(2),  $\gamma$  83.05(2) $^\circ$ ;  $V$  2134(1)  $\times 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{ber.}}$  1.132 g cm $^{-3}$ . Kristallsystem: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Diffraktometer: Siemens  $R3m/V$ . Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Kristallgröße 0.3  $\times$  0.65  $\times$  0.05 mm. Datensammlung: Wyckoff-scan,  $2\theta_{\text{max}}$  55 $^\circ$ . Unabhängige Reflexe 7395, davon beobachtet ( $F > 3\sigma(F)$ ) 5787.  $F_o/\text{Parameter-Verhältnis}$  13.94. Lösungsmethode: Direktes Verfahren. SHELXTL-PLUS. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und isotrop mit konstanten Parametern bei den Verfeinerungen berücksichtigt.  $R$  0.061,  $R_w$  0.057.

Weitere Informationen zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55315, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

#### Literatur

- 1 A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl und H. Marsmann, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- 2 M. Weidenbruch, J. Schlaefke, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) 319.
- 3 M. Weidenbruch, K. Schäfers, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) 173.
- 4 E.W. Turnblow, R.J. Boettcher und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1766.
- 5 M. Weidenbruch, Y. Pan, K. Peters und H.G. von Schnering, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 885; *idem, ibid.*, 122 (1989) 1483; *idem, ibid.*, 123 (1990) 795.
- 6 M. Weidenbruch, K. Schäfers, S. Pohl, W. Saak, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) 171.
- 7 M. Weidenbruch, K. Schäfers, S. Pohl, W. Saak, K. Peters und H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 570 (1989) 75.
- 8 H. Berwe und A. Haas, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1175.