

Journal of Organometallic Chemistry, 420 (1991) 171–177
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22120

Organozinnverbindungen

XXXIV *. 2-(Chlordimethylstannyl)-4-methoxy-2',4'- dinitroazobenzol: Ein ungewöhnliches Produkt bei Azokupplungen an 3-Trimethylstannylanisol. Intramolekulare Komplexierung der Azogruppe durch die Stannylgruppe unter deren Halodemethylierung

Wilhelm Paul Neumann * und Christian Wicnec

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

(Eingegangen den 20. Juni 1991)

Abstract

Starting from 3-trimethylstannyl anisol, electrophilic substitutions at stannylated aromatics with aryldiazonium cations gave mainly the 2-/4-mixture of the corresponding methoxy azobenzenes 3/4. The stannyl substituent accelerates the reaction considerably. The intermediate is, however, rapidly protodestannylated by the acid generated simultaneously yielding 3/4. *ipso*-Substitution of the stannyl moiety is not observed. Surprisingly, 4-methoxy-2-dimethylhalostannyl azobenzene (5) is formed; a Me group at Sn is replaced by a halide, and Sn is complexed very strongly by the intramolecular azo group. This is supported by an X-ray diffraction study showing the very short Sn–N distance, 2.674 Å.

Zusammenfassung

Bei elektrophilen Substitutionen an stannylierten Aromaten mittels Aryldiazonium-Kationen erhielten wir aus 3-Trimethylstannyl-anisol hauptsächlich das 2-/4-Gemisch der entsprechenden Methoxyazobenzole 3/4. Der Stannylrest beschleunigt die Reaktion beträchtlich, die entstehende Säure protodestannyliert die Zwischenverbindungen aber dann zu 3/4. *ipso*-Substitution des Stannylrestes tritt hier nicht ein. Daneben entsteht aber unerwartet 4-Methoxy-2-dimethylhalogenostannyl-azobenzol (5) unter Verdrängung eines Methylrestes am Sn und sehr starker, intramolekularer Komplexierung durch die Azogruppe. Diese wird durch Röntgen-Strukturanalyse und dem daraus folgenden, sehr kurzen Sn–N-Abstand (2.674 Å) belegt.

* XXXIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

Einleitung

Donoreigenschaften der Azogruppe gegenüber Organozinnverbindungen wurden erst neuerdings bekannt [2–5]. Kürzlich wurden vereinzelt intramolekulare Monohalogen-Zinn-Azo-Komplexe bei Umsetzungen von Halogenzinnorganyleen mit Quecksilberorganyleen beobachtet [5]. Daß solche Komplexe auch bei elektrophilen Substitutionsreaktionen an stannylierten Aromaten auftreten können, ist überraschend, denn bei den bisher untersuchten elektrophilen Substitutionen an Trialkylarylstannanen durch aromatische Diazoniumsalze wurde ausschließlich die *ipso*-Substitution der Trialkylstannylgruppe unter Bildung eines Diaryl-diazens beobachtet [6].

Es kann nun gezeigt werden, daß es möglich ist, einen intramolekularen Monohalogenzinn-Azo-Komplex zu bilden, bei dem die komplexierende Azo-Gruppe erst durch die Substitutionsreaktion eingeführt wird und nicht schon vor der Substitutionsreaktion im Molekül vorhanden war [1].

Ergebnisse und Diskussion

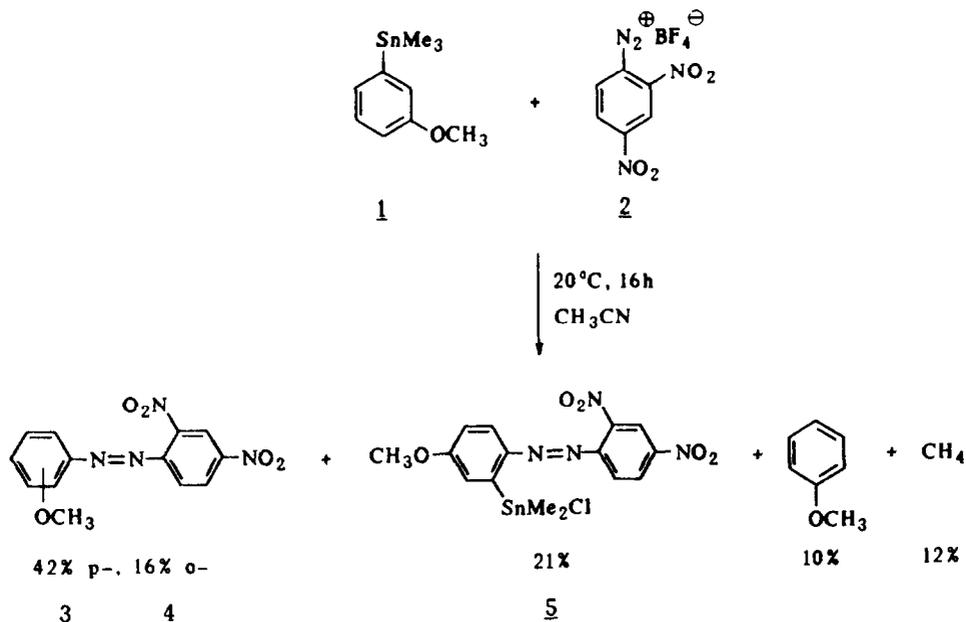
Beim Umsatz äquimolarer Mengen von 3-Trimethylstannyl-anisol (**1**) und 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumtetrafluorborat (**2**) beobachtet man neben der langsamen Dunkelrotfärbung der Lösung eine Gasentwicklung, es entsteht Methan (GC). Im Lösungsmittel läßt sich die entsprechende Menge Anisol nachweisen, und die Säulenchromatographie an saurem Aluminiumoxid liefert erhebliche Mengen an 2- und 4-Methoxy-2',4'-dinitroazobenzol (**3** und **4**). Daneben läßt sich aber ein orangefarbener Feststoff gewinnen, der als 2-(Chlordimethylstannyl)-4-methoxy-2',4'-dinitroazobenzol (**5**) identifiziert wird.

Es zeigt sich also, daß hier keine *ipso*-Substitution erfolgt, wie dies bei zahlreichen anderen Stannylaromaten der Fall ist [6a,b], sondern daß die Regioselektivität der Substitution von der Methoxygruppe gelenkt wird. Da Anisol selbst unter vergleichbaren Bedingungen nur zu 19% *p*-Methoxy-2',4'-dinitroazobenzol bildet [6a], zeigt sich eine deutliche Aktivierung des Aromaten durch die Stannylgruppe: Insgesamt werden aus **1** 79% Azoverbindungen gebildet, siehe Schema 1. Die Stannylgruppe kann also erst nach der eigentlichen Azokupplung austreten, wie unten zu erörtern sein wird.

Überraschend ist die Bildung von **5**. Seine ungewöhnliche Struktur (Fig. 1) ist durch Röntgenstrukturanalyse gesichert und zeigt eine sehr starke intramolekulare Komplexierung zwischen einem Stickstoffatom der Azogruppe als Donor und der Chlordimethylstannylgruppe als Acceptor [7]. Der Sn–N-Abstand beträgt nur 2.674 Å und liegt damit näher an einer Sn–N-Einfachbindung (2.15 Å) als an der Summe der Van-der-Waals-Radien (3.67 Å) [8].

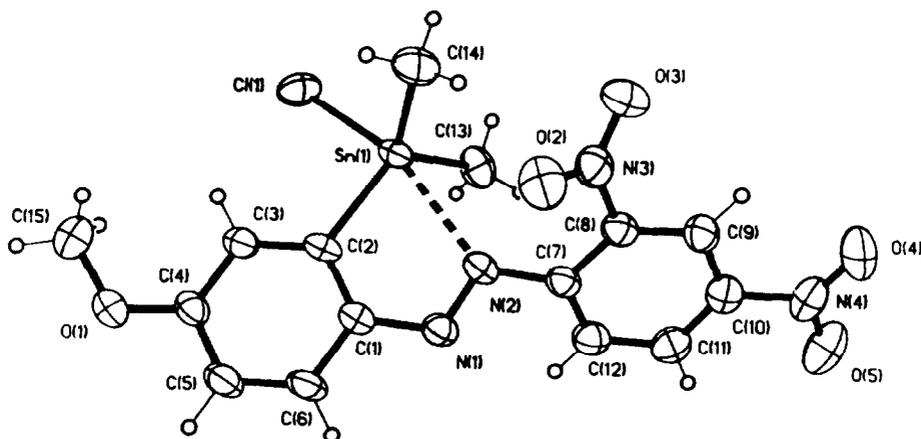
5 muß durch eine Demethylierung im Anschluß an eine elektrophile Substitution am Aromaten entstanden sein. Dieses Verhalten ist bisher nur von Verbindungen bekannt, die vor der Substitution eine Donorgruppe im Molekül enthielten [1]. Schema 2 erläutert die von uns angenommenen Reaktionen.

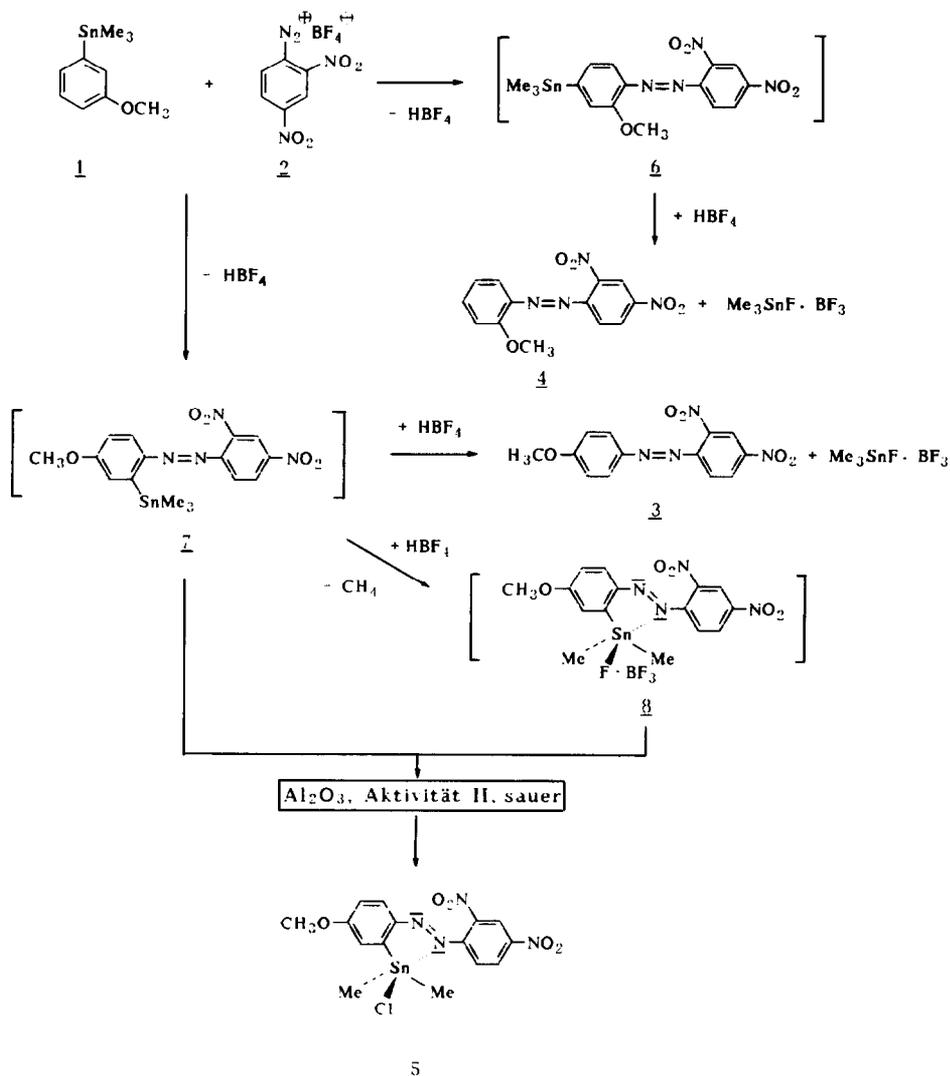
Das Stannan **1** und das Diazoniumsalz **2** bilden parallel unter dem dirigierenden Einfluß der Methoxygruppe intermediär **6** und **7**, wobei die Stannylgruppe, wie oben erwähnt, die Reaktivität gegenüber Anisol erhöht. Dabei entsteht Tetrafluorbor-säure. Diese destannylt, wie von einer starken Säure zu erwarten [9–11]. Dabei



Schema 1.

entstehen 2- und 4-Methoxy-2',4'-dinitroazobenzol **3** und **4**. Das Intermediat **7** (auf dem Wege zu **3**) enthält aber in günstiger Position eine Donorgruppe, die Azogruppe, so daß durch die Tetrafluorborssäure eine Demethylierung zu **8** erfolgt. Das überrascht, denn Proto-destannylierungen verlaufen am Aromaten normalerweise leichter als am aliphatischen C-Atom [1]. Das entstehende Methan konnte quantitativ erfaßt werden, beträgt aber nur 12% der Theorie. Jedoch entstehen 21% von **5**. Dieser Umstand läßt sich leicht dadurch erklären, daß in der sauren Lösung 3-Trimethylstannyl-anisol (**1**) vorhanden ist, das sehr leicht protodestannyliert wird. Tatsächlich konnte die entsprechende Menge Anisol nachgewiesen werden. Da

Fig. 1. Die ungewöhnliche Struktur von **5**.



Schema 2.

jedoch keine weitere Säure zugefügt wird, muß 7 zum Teil noch in der Reaktionslösung vorliegen. Ein ^{119}Sn -NMR des Reaktionsgemisches in Acetonitril- d_3 zeigt bei -25.0 ppm ein breites Signal, das 8 zugeordnet werden kann. Ein weiteres Signal bei -23.0 ppm stützt die Existenz von 7.

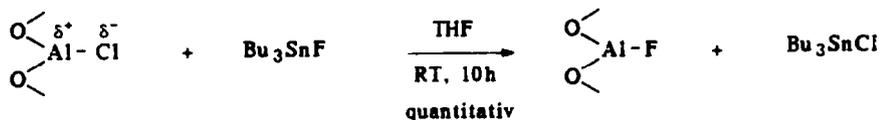
Ein wichtiger Schritt bei der Aufklärung des Reaktionsverlaufes ist die Halogen austauschreaktion von 8. Erst kürzlich wurden solche Austauschreaktionen an ähnlichen Systemen, jedoch nicht mit fixiertem Reagenz, durchgeführt [12].

Stoffveränderungen auf chromatographischen Trennsäulen sind bekannt [13]. Tatsächlich enthält saures Aluminiumoxid eine große Zahl von O_2AlCl -Einheiten, die zu Anionenaustauschreaktionen befähigt sein sollten, wie in Schema 3 gezeigt wird.



Ar = C₆H₃(NO₂)₂N=NC₆H₃(OCH₃)⁻

Schema 3.



Schema 4.

Wie weit diese Austauschreaktionen tatsächlich gehen, läßt sich an Tributylzinnfluorid zeigen. Wird dieses intermolekular stark koordinierte Fluorid mit saurem Aluminiumoxid (Aktivst. I) in absolutem THF gerührt, so findet innerhalb von 10 h ein vollständiger Chlor-Fluor-Austausch statt (Schema 4).

Auch die Demethylierung von weiteren 9% **7** kann nur direkt auf der Säule erfolgen. Das Produkt sowohl eines Halogenaustausch als auch der Demethylierung auf der Säule ist **5**.

Der Versuch, den gesamten Reaktionsverlauf durch die Zugabe einer Base zu beeinflussen, mißlang. Selbst der Einsatz der Hünig-Base, *N,N*-Diisopropylethylamin [14], führte zu einer so starken Herabsetzung der Reaktivität des Diazoniumsalzes **2**, daß keine Azokupplung mehr eintrat.

Experimenteller Teil

Bezüglich präparativer und analytischer Methodik, siehe vorangehende Mitteilungen [1,15].

¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren: Bruker AM300. Gaschromatographische Untersuchungen: Carlo Erba 4160. Trimethyl-3-anisylstannan (**1**) wurde analog Lit. 16 aus 3-Bromanisol und Trimethylzinnchlorid [17,18] über die Grignardverbindung hergestellt.

2,4-Dinitrobenzoldiazoniumtetrafluorborat (**2**) wurde analog Lit. 19 aus 2,4-Dinitroanilin, Natriumnitrit, Schwefelsäure und Natriumtetrafluorborat hergestellt. Acetonitril, das bei der Reaktion als Lösungsmittel dient, wurde über P₄O₁₀ gekocht und nach der Destillation unter Argon als Schutzgas aufbewahrt. Alle Lösungsmittel für die Säulenchromatographie wurden mit den üblichen Labormethoden vorgetrocknet.

2-(Chlordimethylstannyl)-4-methoxy-2',4'-dinitroazobenzol (**5**)

Zu einer Suspension von 1.5 g (5.3 mmol) 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumtetrafluorborat (**2**) in 20 ml abs. Acetonitril werden unter Schutzgas 1.4 g (5.2 mmol) Trimethyl-3-anisylstannan (**1**) getropft. Man rührt bei Raumtemperatur 16 h. Während dieser Zeit wird mit einer Gasbürette das entstehende Methan gemessen (15.2 Nml = 12 ± 5%).

Nach 16 h wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage in vacuo abgezogen und einer gaschromatographischen Untersuchung unterworfen. Umgerechnet auf die Gesamtmenge an Lösungsmittel ergeben sich 0.06 g (10% d. Th.) an Anisol. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie aufgearbeitet. Die optimalen Trennbedingungen für das Gemisch sind: Al_2O_3 , Aktivst. II, sauer, Eluent $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$, 1 : 3 : 1. Die erste hellrote Fraktion, die die Säule verläßt, erweist sich nach dem Abziehen des Lösungsmittels als ein 2-/4-Gemisch von Methoxy-2,4-dinitroazobenzol (0.9 g, 58% d. Th.), dessen genaues 2-/4-Verhältnis mittels $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6) geklärt wird. (42% 4-, 16% 2-.) Die 2. Fraktion, die die Säule verläßt, ist gelborange und kristallisiert nach dem Abziehen des Lösungsmittels in hellroten monoklinen Kristallen von bis zu 9 mm Größe. (0.5 g, 21% d. Th.) Smp. (Aceton): 161°C . $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 0.25$ ppm (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$, $^3J(\text{Sn},\text{H}) = 70$ Hz); 3.52 (s, 3H, OCH_3); 6.80 (A'B'X', 1H, $^3J_{\text{A}'\text{B}'} = 9$ Hz, $^4J_{\text{B}'\text{X}'} = 3$ Hz); 7.25 (A'B'X', 1H, $^4J_{\text{B}'\text{X}'} = 3$ Hz); 7.52 (A'B'X', 1H, $^3J_{\text{A}'\text{B}'} = 9$ Hz); 7.70 (ABX, 1H, $^3J_{\text{AB}} = 9$ Hz); 8.23 (ABX, 1H, $^3J_{\text{AB}} = 9$ Hz, $^4J_{\text{BX}} = 4$ Hz); 8.37 (ABX, 1H, $^4J_{\text{XB}} = 4$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 1.09$ ppm (CH_3 , SnCH_3 , $^1J(\text{SnC}) = 523.8$ Hz); 56.72 (CH_3); 116.26, 122.14 (CH); 124.78 (CH, $^2J(\text{SnC}) = 30.5$ Hz); 127.47, 129.28 (CH); 136.44 (Cq, $^1J(\text{SnC}) = 662.7$ Hz); 137.65 (CH); 143.77, 148.36, 148.77, 151.25, 166.92 (Cq). $^{119}\text{Sn-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = -19.4$ ppm (Me_4Sn -Standard). IR (KI-Preßling): $\tilde{\nu} = 1534$ (NO_2 , asym., st), 1351 (NO_2 , sym., st.), 1245 (ArOCH_3 , asym., st.), 1060 (ArOCH_3 , sym., st.), 292 (Sn-Cl, st.), 280 (Sn-Cl, st.) cm^{-1} . MS (70 eV): m/z (%) = 471, $M^+ - \text{CH}_3$ (100); 451, $M^+ - \text{Cl}$ (8); 291, $\text{CH}_3\text{O} - \text{Ph} - \text{SnMe}_2\text{Cl}^+$ (3); 185, Me_2SnCl^+ (11); 155, SnCl^+ (61); 121, SnH^+ (21); 77, C_6H_5^+ (11). UV (Acetonitril): $1g(\epsilon)/\lambda = 4.030/255$ nm, 4.165/393, 4.000/446.

Umsetzung von Tributylzinnfluorid an saurem Al_2O_3 : 10 g Al_2O_3 , sauer, Aktivstufe I (Woelm) werden unter Schutzgas mit 30 ml abs. THF versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Suspension fügt man 1.0 g (3.2 mmol) Tributylzinnfluorid und rührt 10 h. Die Reaktionsmischung wird mit 10 ml abs. Methanol versetzt (Herabsetzung der Adsorptiveigenschaften des Al_2O_3) und die überstehende Lösung nach ca. 2 h gaschromatographisch analysiert. (Säule: 25 m CP Sil 5(1.3 μ)).

Die Berechnung auf das gesamte Lösungsvolumen ergibt 100% Umsatz zu Bu_3SnCl , davon 78% frei und mittels GC erfaßbar.

Dank

Herrn Dr. H. Preut danken wir für die Strukturanalyse, dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung.

Literatur

- 1 T.A.K. Al-Allaf, U. Kobs und W.P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 29.
- 2 J.L. Briasano, X. Solans und J. Vicente, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 169.
- 3 J. Vicente, M.T. Chicote, R. Carreno und M. del Carmen Ramirez-de-Arellano, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 263.
- 4 J. Vicente, M.T. Chicote, M. del Carmen Ramirez-de-Arellano, G. Pelizzi und F. Vitali, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 279.

- 5 J. Vicente, M.T. Chicote, M. del Carmen Ramirez-de Arellano und P.G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, 394 (1990) 77.
- 6 (a) W.P. Neumann und C. Wiceneck, *Chem. Ber.*, im Druck; (b) U. Kobs und W.P. Neumann, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 2191.
- 7 H. Preut, C. Wiceneck und W.P. Neumann, *Acta Crystallogr., Sect. C*, im Druck.
- 8 P.G. Harrison, *Chemistry of Tin*, Chapman and Hall, New York, Blackie, Glasgow, 1989, S. 10.
- 9 C. Eaborn und K.C. Pande, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1566.
- 10 J. Nasielski, O. Buchmann, M. Grosjean und M. Janquet, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1969) 353.
- 11 W.A. Asomaning, C. Eaborn und D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1973) 137.
- 12 T.N. Mitchell, K. Kwetkat und B. Godry, *Organometallics*, 10 (1991) 1633.
- 13 G. Hesse, *Z. Anal. Chem.*, 211 (1965) 5.
- 14 S. Hünig und M. Kiessel, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 380.
- 15 H. Fobbe und W.P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 87.
- 16 C. Eaborn, H.L. Hornfeld und D.R.M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 529.
- 17 K. Jones und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1944.
- 18 K.A. Kozeschkov, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 66 (1933) 1662.
- 19 J.C. Brunton und H. Suschitzky, *J. Chem. Soc.*, (1955) 1035.