

Journal of Organometallic Chemistry, 414 (1991) 319–325
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21844

Verbindungen des Germaniums und Zinns

VII *. Ein Distannan mit sehr langer Sn–Sn-Bindung und synperiplanarer Konformation **

Manfred Weidenbruch *, 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 6. März 1991)

Abstract

Treatment of di-*t*-butyl(chloro)-2,4,6-triisopropylphenylstannane with *t*-butyllithium gives tetra-*t*-butyl-1,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)distannane (**5**) which shows restricted rotations about the Sn–C and/or Sn–Sn bonds even at high temperatures. The X-ray structure analysis of **5** reveals a very long Sn–Sn bond distance of 303.4(1) pm and an unusual arrangement of the substituents around the tin atoms. All groups adopt an eclipsed conformation with a *syn* orientation of the bulky aryl groups.

Zusammenfassung

Umsetzung von Di-*t*-butyl(chlor)-2,4,6-triisopropylphenylstannan mit *t*-Butyllithium ergibt Tetra-*t*-butyl-1,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)distannan (**5**), das auch bei höheren Temperaturen Rotations-hinderungen um die Sn–C- und/oder Sn–Sn-Bindungen aufweist. Die Röntgenstrukturanalyse von **5** zeigt eine sehr gedehnte Sn–Sn-Bindungslänge von 303.4(1) pm und eine ungewöhnliche Anordnung der Organylgruppen um die Zinnatome. Alle Substituenten nehmen die ekliptische Konformation ein mit einer *syn*-Orientierung der raumerfüllenden Arylgruppen zueinander.

Einführung

Die Bindungslängen homonuklearer Einfachbindungen zwischen den schwereren Elementen der 4. Hauptgruppe sind stark von der Raumerfüllung der jeweiligen

* VI. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Dr. Joseph Grobe zum 60. Geburtstag am 02.11.1991 gewidmet.

Substituenten abhängig. So weisen Hexa-*t*-butyldisilan [2] mit 269.7 pm und Hexa-*t*-butyldigerman [3] mit 271.4 pm gegenüber den normalen Einfachbindungsängen von 234 bzw. 244 pm erhebliche Bindungsdehnungen auf. Die Länge von Zinn–Zinn-Bindungen variiert zwischen 269 und 297 pm [4], im Falle eines Hexaaryldistannans wurde sogar ein Wert von 305.2 pm [5] ermittelt. Um die Streckung oder auch Stauchung dieser Bindung einordnen zu können, wurde kürzlich der Sn–Sn-Abstand von Hexamethyldistannan durch Elektronenbeugung in der Gasphase zu 278 pm ermittelt, der als Referenz für die typische Einfachbindungsänge gelten kann [6]. Aus dem Rahmen fällt der endocyclische Sn–Sn-Abstand von 336.7 pm in einem Pentastanna[1.1.1]propellan [5], der vermutlich eher einem Singulett-Biradikal zuzuordnen ist.

Im Folgenden berichten wir über Umsetzungen einiger Arylchlorstannane mit *t*-Butyllithium, die in einem Falle ebenfalls zu einem Distannan mit sehr großer Sn–Sn-Bindungsänge führt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Einwirkung von *t*-Butyllithium auf Arylchlorstannane führt in Abhängigkeit von der Raumerfüllung der *ortho*-Alkylgruppen zu unterschiedlichen Produkttypen (Schema 1). So reagiert Di-*t*-butyl(chlor)mesitylstannan (1) [7] mit dem Lithiumalkyl glatt unter Transalkylierung zu Tri-*t*-butylmesitylstannan (4).

Während 1 ausgeprägte Rotationshinderungen um die Sn–C(Aryl)-Bindung aufweist [7], zeigt die sterisch noch stärker überladene Verbindung 4 im Protonenspektrum nur die bei uneingeschränkter Drehbarkeit um alle Bindungen zu erwartenden Signale. Offensichtlich führt der Ersatz des Chloratoms in 1 durch die

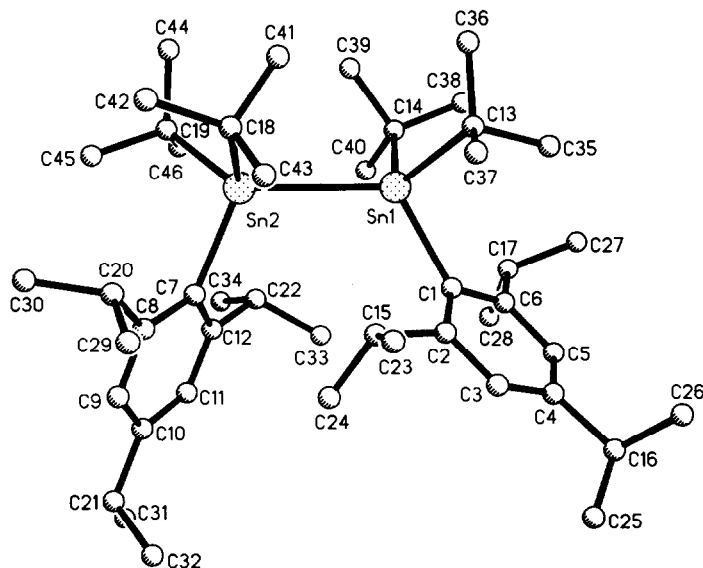
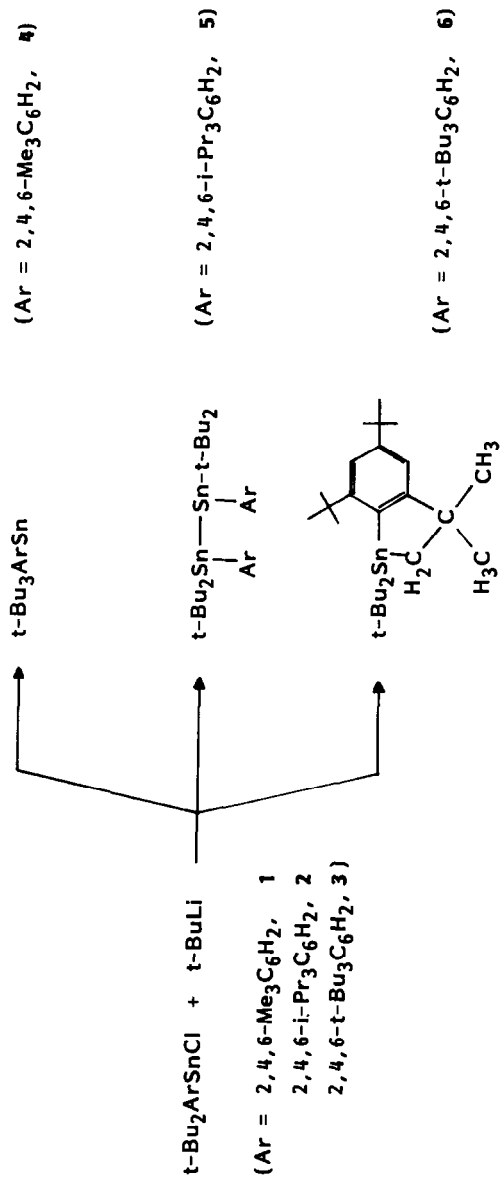


Fig. 1. Molekül von 5 im Kristall mit der Benennung der Atome wie in Tab. 1 und 2 (ohne Wasserstoffatome).



Schema 1.

t-Butylgruppe zu einer Anordnung der Liganden, die korrelierte Rotationen um alle Sn–C-Bindungen zuläßt.

Die analog vorgenommene Umsetzung von Di-t-butyl(chlor)-2,4,6-triisopropylphenylstannan (**2**) mit t-Butyllithium liefert hingegen kein Transalkylierungsprodukt, vielmehr kommt es zur Bildung einer Stannylithiumverbindung, die mit weiterem **2** das Distannan **5** ergibt. Die sterische Überladung der Zinnatome in **5** manifestiert sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch das Auftreten stark verbreiteter Signalgruppen, die mit Ausnahme der Signale für die *para*-Isopropylphenylgruppe nicht eindeutig zugeordnet werden können. Auch bei schrittweiser Temperaturerhöhung bis 343 K bleiben die Rotationshinderungen um die Sn–C- und vermutlich auch Sn–Sn-Bindungen erhalten.

Die Röntgenstrukturanalyse von **5** (Fig. 1, Tab. 1 und Tab. 2) verdeutlicht die Abschirmung der Zinnatome durch die hochverzweigten Liganden und zeigt zusätzlich einige bemerkenswerte Details auf. Mit 303.4(1) pm ist der Zinn–Zinn-Abstand extrem gedehnt. Auch die Sn–C-Bindungen sind vergleichsweise lang und entsprechen denen in Hexa-t-butyl-distannan [4]. Auffälligstes Merkmal ist jedoch die Konformation von **5** im festen Zustand. Während Hexaorganyl-distannane sonst ideal oder nahezu ideal gestaffelte Konformationen bevorzugen [4], nehmen die Liganden in **5** eine synperiplanare Anordnung ein (Fig. 2). Offensichtlich vermag die ekliptische Konformation in Verbindung mit den beobachteten Bindungsdehnungen und einer Verdrehung der Arylringebenen um 66° gegeneinander die enormen intramolekularen Abstoßungen zwischen den sechs raumerfüllenden Gruppen zu reduzieren.

Wird nach Schema 1 die Verzweigung der *ortho*-Alkylsubstituenten in den Arylchlorstannanen weiter gesteigert, so ist kein Angriff an der Zinn–Chlor-Bindung unter Transalkylierung oder Zinn–Zinn-Bindungsknüpfung mehr möglich. Im Falle von **4** greift die Base t-Butyllithium vielmehr an einer der *ortho*-ständigen t-Butylphenyl-C–H-Bindungen unter Bildung eines Carbanions an, das dann durch Chlorideliminierung das Stannaindan-Derivat **6** [7] liefert. Diese Ergebnisse machen

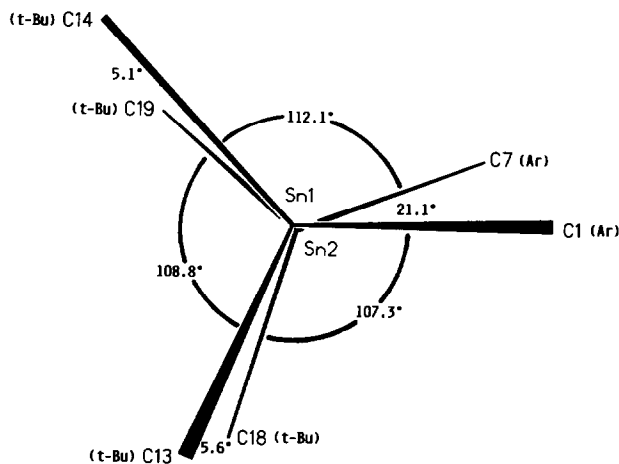


Fig. 2. Newman-Projektion von **5** entlang der Sn–Sn-Bindung.

Tabelle 1

Ortsparameter ($\times 10^4$); isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) (Standardabweichungen) von 5

Atom	x	y	z	U
Sn(1)	5044(1)	3009(1)	5275(1)	47(1)
Sn(2)	6010(1)	1937(1)	6659(1)	46(1)
C(1)	5932(4)	3326(2)	3834(4)	49(2)
C(2)	7373(4)	3394(2)	4358(4)	56(2)
C(3)	7991(4)	3762(2)	3745(5)	65(2)
C(4)	7266(5)	4055(2)	2609(5)	61(2)
C(5)	5863(5)	3952(2)	2021(4)	61(2)
C(6)	5190(4)	3596(2)	2600(4)	51(2)
C(7)	6877(4)	1415(2)	5434(4)	45(2)
C(8)	8137(4)	1205(2)	6115(4)	49(2)
C(9)	8619(4)	887(2)	5282(4)	59(2)
C(10)	7907(5)	763(2)	3759(5)	58(2)
C(11)	6660(5)	947(2)	3099(4)	58(2)
C(12)	6123(4)	1260(2)	3893(4)	51(2)
C(13)	5589(6)	3876(2)	6695(5)	70(3)
C(14)	2746(5)	2789(3)	4397(5)	68(3)
C(15)	8293(4)	3025(3)	5437(5)	70(3)
C(16)	7954(6)	4475(3)	1995(6)	81(3)
C(17)	3630(4)	3486(2)	1754(4)	63(2)
C(18)	7373(5)	2327(2)	9052(4)	62(2)
C(19)	4571(5)	1220(2)	6795(5)	67(3)
C(20)	9043(4)	1298(2)	7761(4)	64(2)
C(21)	8534(5)	439(3)	2914(5)	74(3)
C(22)	4700(4)	1417(2)	2995(4)	63(2)
C(23)	9643(5)	3377(3)	6634(5)	98(2)
C(24)	8566(5)	2525(3)	4574(6)	88(3)
C(25)	9286(7)	4361(3)	2132(7)	114(5)
C(26)	8008(8)	5080(3)	2579(9)	160(7)
C(27)	2986(5)	4050(3)	1537(5)	86(3)
C(28)	3144(5)	3119(3)	269(5)	84(3)
C(29)	10460(5)	1626(3)	8206(5)	94(3)
C(30)	9151(6)	727(3)	8404(5)	88(3)
C(31)	7569(6)	175(3)	1394(6)	98(4)
C(32)	9672(5)	850(3)	2896(6)	99(3)
C(33)	4710(6)	1850(3)	1989(5)	86(3)
C(34)	3646(5)	874(3)	2070(6)	102(3)
C(35)	5090(6)	4324(2)	5640(5)	91(3)
C(36)	4907(6)	3933(3)	7709(5)	95(4)
C(37)	7134(6)	4059(2)	7627(5)	91(3)
C(38)	1951(5)	3304(3)	4022(6)	84(3)
C(39)	2607(5)	2562(3)	5698(6)	99(4)
C(40)	2116(5)	2308(3)	3092(6)	85(3)
C(41)	6518(6)	2721(2)	9428(5)	82(3)
C(42)	7819(5)	1900(2)	10173(4)	79(3)
C(43)	8645(5)	2710(2)	9207(5)	77(3)
C(44)	4095(6)	1391(3)	7971(6)	105(4)
C(45)	5383(5)	721(3)	7248(6)	86(3)
C(46)	3328(6)	984(3)	5363(6)	121(4)

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) mit Standardabweichungen von 5

Sn(1)–Sn(2)	303.4(1)	Sn(1)–C(1)	224.3(5)
Sn(1)–C(13)	224.4(5)	Sn(1)–C(14)	226.9(5)
Sn(2)–C(7)	223.7(5)	Sn(2)–C(18)	227.5(4)
Sn(2)–C(19)	224.8(6)		
Sn(2)–Sn(1)–C(1)	116.9(1)	Sn(2)–Sn(1)–C(13)	120.0(1)
C(1)–Sn(1)–C(13)	94.3(2)	Sn(2)–Sn(1)–C(14)	101.6(2)
C(1)–Sn(1)–C(14)	120.5(2)	C(13)–Sn(1)–C(14)	104.0(2)
Sn(1)–Sn(2)–C(7)	111.7(1)	Sn(1)–Sn(2)–C(18)	101.7(1)
C(7)–Sn(2)–C(18)	119.4(2)	Sn(1)–Sn(2)–C(19)	122.2(1)
C(7)–Sn(2)–C(19)	99.3(2)	C(18)–Sn(2)–C(19)	103.5(2)

deutlich, wie sehr das Reaktionsverhalten sterisch überladener Arylchlorstannane vom Verzweigungsgrad der *ortho*-Alkylsubstituenten abhängig ist.

Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte. $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): Bruker AM 300; Massenspektren: Varian-MAT 212. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, W-5250 Engelskirchen, durch.

Tri-t-butyl-2,4,6-trimethylphenylstannan (4)

Bei 0°C wurden zu einer Suspension aus 6.4 g (16 mmol) **1** und 50 ml Petrolether $40\text{--}60^\circ\text{C}$ ca. 32 mmol *t*-Butyllithium in *n*-Pentan getropft und das Gemisch 1 h bei 0°C und anschließend 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennen des Lithiumchlorids und Abdestillieren aller leichtflüchtigen Produkte im Vakuum resultierte ein orangefarbener öliges Rückstand. Kristallisation aus Petrolether $40\text{--}60^\circ\text{C}$ bei -25°C ergab 3.9 g (58%) farblose Kristalle von **4**, Fp. 75°C , $^1\text{H-NMR}$: δ 1.40 (s, 27H, $^3J(^{119}\text{SnH})$ 30.0 Hz; $^3J(^{117}\text{SnH})$ 28.7 Hz); 2.18 (s, 3H); 2.55 (s, 6H); 6.85 (s, 2H, $^4J(^{119/117}\text{SnH})$ 5.9 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 20.65 (*p*- CH_3); 29.73 (*o*- CH_3); 33.64 (C_q); 33.87 ($^1\text{Bu-CH}_3$); 128.64 (CH-Aryl); 137.03 (C_q); 144.88 (C_q). MS (CI, Isobutan): m/z 353 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 100%), 291 ($M^+ - \text{C}_9\text{H}_{11}$, 94). Gef. C, 61.36; H, 9.22. $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{Sn}$ (409.23) ber.: C, 61.63; H, 9.63%.

Di-t-butyl(chlor)-2,4,6-triisopropylphenylstannan (2)

Zu einer Suspension aus ca. 40 mmol 2,4,6-Triisopropylphenyllithium, das aus 11.5 g (40 mmol) 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol und 44 mmol *n*-Butyllithium in Hexan gebildet worden war, und 70 ml Petrolether $40\text{--}60^\circ\text{C}$ wurden bei -40°C 5.0 g (16 mmol) Di-*t*-butyldichlorstannan [8], gelöst in 40 ml Petrolether $40\text{--}60^\circ\text{C}$, getropft. Das Gemisch wurde 1 h bei -40°C und 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Abtrennung des Salzes und der Lösungsmittel ergab die Kristallisation des gelben öligen Rückstands bei -25°C aus Isopropanol 8.7 g (64%) farblose Kristalle von **2**, Fp. $92\text{--}94^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): δ 1.23 (d, 6H, $^3J(\text{HH})$ 6.8 Hz); 1.27 (d, 12H, $^3J(\text{HH})$ 6.8 Hz); 1.39 (s, 18H); 2.75 (m, 3H); 7.19 (s, 2H, $^4J(^{119/117}\text{SnH})$ 9.5 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 24.01 (C_p); 26.11 (C_p); 31.03 (C_p , ^1Bu); 32.06 (C_i); 34.41 (C_i); 38.19 (C_q); 122.35 (CH); 122.62

(CH); 137.72 (C_q); 147.89 (C_q); 150.60 (C_q). MS (CI, Isobutan): m/z 415 ($M^+ - {}^1\text{Bu}$, 14%). Gef.: C, 57.58; H, 8.10. C₂₃H₄₁ClSn (471.5) ber.: C, 58.54; H, 8.69%.

*1,1,2,2-Tetra-*t*-butyl-1,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)distannan (5)*

Zu 5.8 g (12 mmol) **2** in 50 ml Petrolether 40–60 °C wurden bei 0 °C 24 mmol *t*-Butyllithium in *n*-Pentan getropft und das Gemisch 1 h bei 0 °C, 12 h bei Raumtemperatur und nachfolgend 24 h unter Rückfluß erhitzt. Lithiumchlorid und die Lösungsmittel wurden abgetrennt und der verbleibende ölige Rückstand mehrfach bei –25 °C aus *n*-Pentan kristallisiert. Es resultierten 2.5 g (47%) farblose rautenförmige Kristalle, Fp. 140 °C (schmelzen zu einer roten Flüssigkeit). ¹H-NMR: (s. Text). ¹³C-NMR: δ 24.04 (C_p); 25.98 (C_p); 26.74 (C_p); 33.86 (C_i); 34.15 (C_i); 37.04 (C_q); 38.59 (C_q); 122.29 (CH); 122.80 (CH); 147.15, 148.89, 155.24, 155.89. Gef.: C, 63.73; H, 9.39. C₄₆H₈₂Sn₂ (872.58) ber.: C, 63.32; H, 9.47%.

Röntgenstrukturanalyse von 5

Empirische Formel: C₄₆H₈₂Sn₂, molare Masse: 872.58; a 1104.4(1), b 2331.8(3), c 1025.8(1) pm; α 95.04(1), β 116.35(1), γ 95.65(1)°; V 2330.1(1) × 10⁶ pm³, Z 2, d_{ber} 1.244 g cm⁻³. Kristallsystem: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$. Diffraktometer: Siemens R3m/V, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator. Kristallgröße 0.3 × 0.55 × 0.05 mm, Datensammlung: Wyckoff-scan, $2\theta_{\text{max}}$ 55°. Unabhängige Reflexe 7544, davon beobachtet ($F > 3\sigma(F)$) 6164. $F_o/\text{Parameter-Verhältnis}$ 14.20 Lösungsmethode: Direktes Verfahren, SHELXTL-PLUS. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und isotrop mit konstanten Parametern bei den Verfeinerungen berücksichtigt. R 0.039, R_w 0.035.

Weitere Informationen zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55215, 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.
- 2 N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon und K. Peters, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 100; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 79.
- 3 M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, M. Herrndorf, A. Schäfer, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) 335.
- 4 H. Puff, B. Breuer, G. Gehrke-Brinkmann, P. Kind, H. Reuter, W. Schuh, W. Wald und G. Weidenbrück, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 265 und hierin zitierte Literatur.
- 5 L.R. Sita und R.D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 6454.
- 6 A. Haaland, A. Hammel, H. Thomassen, H.V. Volden, H.B. Singh und P.K. Khanna, *Z. Naturforsch. B*, 45 (1990) 1143.
- 7 M. Weidenbruch, K. Schäfers, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) 173.
- 8 S.A. Kandil und A.L. Allred, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 2987.