

Trimethyltritylstannan

(Kurze Mitteilung)

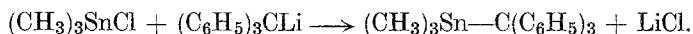
Von

Viktor Gutmann und Roland Schmid

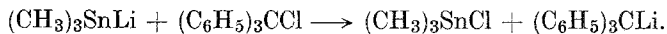
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 22. Januar 1969)

Das bisher nicht beschriebene Trimethyltritylstannan wurde aus Trimethylzinnchlorid und Trityllithium erhalten:



Bei Verwendung von Tritylnatrium tritt Metall—Halogen-Austausch ein, so daß größere Mengen von Hexaphenyläthan gebildet werden, deren Abtrennung langwierig ist. Bei der Reaktion von Trimethylzinnlithium mit Triphenylchlormethan konnte die Bildung von Trimethyltritylstannan nicht einmal nachgewiesen werden, da Ummetallierung erfolgte, wie sich schon an der blutroten Farbe der Lösung zeigte (Bildung von Trityllithium):



Dabei fielen $(\text{CH}_3)_3\text{SnSn}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ als Reaktionsprodukte an. Auch der Weg über die Grignard-Verbindung war nicht erfolgreich, da Tritylmagnesiumchlorid nicht rein erhalten werden konnte.

Der Versuch, Trimethyltritylstannan durch Zusatz starker Elektronenpaardonatoren unter Bildung des Triphenylcarbeniations zu ionisieren, schlugen fehl. Auch mit Hexamethylphosphorsäuretriamid ($DZ_{\text{SbCl}_5} = 38,8$) erfolgte keine Koordination am Zinn. Demnach ist die Zinn—Kohlenstoff-Bindung fest genug, um einer Öffnung durch starke Donormoleküle zu widerstehen.

Tabelle 1. Bandentabelle für $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

[cm^{-1}]	Zuordnung
3080 s	} $\nu \text{CH}_{\text{arom.}}$
3060 s	
3020 s	
2980 m	} $\nu \text{CH}_{\text{aliph}}$
2915 m	
2000—1650 w	aromat. Obertöne
1600 ss	} $\text{C—C}_{\text{arom.}}$
1500 ss	
1451 s	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1448 m	$\text{C—C}_{\text{arom.}}$
1195 m	$\delta_{\text{s}}(\text{Sn—CH}_3)$
1088 m	} $\delta \text{CH}_{\text{arom.}}$
1042 s	
924 m	ρSnCH_3
705 ss	$\nu \text{CH}_{\text{arom.}}$
523 s	$\nu_{\text{as}}\text{SnCH}_3$
508 s	$\nu_{\text{s}}\text{SnCH}_3$

ss = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter trockenem N_2 ausgeführt. *Zinn-tetra-methyl* wurde in Anlehnung an eine Arbeit von *van der Kerk*¹ dargestellt. In einem 4-l-Vierhalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Gas-einleitungsrohr wurden in 1 l absol. Äther und 165 g (6,85 Mol) Mg-Späne im Verlaufe von 6 Stdn. 710 g (7,45 Mol) CH_3Br eingeleitet, wobei insgesamt 500 ml Äther zugesetzt wurden. Nach kurzem Rückflußkochen wurden unter Eiskühlung 280 g (1,1 Mol) SnCl_4 zuge tropft und 20 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Unter Rühren und Eiskühlung wurden 250 ml Wasser und 1350 ml 10proz. HCl zuge tropft, die wäßr. Phase zweimal mit Äther ausgezogen, die Ätherfraktion getrocknet und nach Entfernen des Äthers das Produkt zweimal fraktioniert. Sdp.: 75,5 bis 76,5°, Ausb. 125 g = 63%.

Trimethylzinnchlorid wurde aus Zinntetramethyl und SnCl_4 erhalten^{2, 3}. 214 g (1,2 Mol) $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ wurden unter Kühlung zu 91 g (0,35 Mol) SnCl_4 zuge tropft und am Rückflußkühler erhitzt, bis die Sumpftemp. 119° erreicht hatte, was nach etwa 3 Tagen der Fall war. Nach dem Abkühlen wurde in 100 ml absol. Petroläther (*P.Ä.*) gelöst und unter Kühlung kristallisiert. Weitere

¹ G. L. van der Kerk und J. G. A. Luijten, in: „Organic Syntheses“, Coll. Vol. IV, p. 991 (Wiley, 1963).

² K. A. Kozeschkov, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 996 (1929).

³ K. A. Kozeschkov, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1661 (1933).

Reinigung durch Hochvakuumsublimation bei Zimmertemp. Schmp. 40°, Ausb. 250 g (= 82%).

Trimethylzinnlithium wurde aus $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und Li in absol. Tetrahydrofuran (*THF*) gewonnen^{4, 5}.

Tritylchlorid wurde aus Triphenylcarbinol und Acetylchlorid hergestellt⁶.

Trityllithium wurde aus Triphenylchlormethan und Lithium erhalten, *Tritylnatrium* aus Triphenylchlormethan und Na-Amalgam.

Trimethyltritylstannan: 5,6 g (0,028 Mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in 50 ml *THF* wurden zur Lösung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CLi}$ zugetropft. Der Endpunkt der Reaktion war beim Verschwinden der roten Farbe erreicht. Nach dem Filtrieren wurde wäbr. 10proz. NH_4Cl -Lösung hinzugefügt, vom ausgeschiedenen Produkt abfiltriert, getrocknet, zweimal mit *PÄ* extrahiert und dann aus *PÄ* umkristallisiert. Schmp. 174°—176°, Ausb. 70%.

$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Ber. Sn 29,1, C 65,0, H 5,92.
Gef. Sn 28,9, C 65,1, H 6,21.

Zur Sn-Bestimmung wurden etwa 0,2 g der Substanz mit 1 ml konz. H_2SO_4 zersetzt, langsam abgeraucht und zu SnO_2 verglüht.

Das IR-Spektrum wurde an KBr-Preßlingen und in CCl_4 -Lösung mit einem Perkin-Elmer Infracord 237 aufgenommen.

⁴ G. Wittig, *Angew. Chem.* **62**, 231 (1950).

⁵ G. Wittig, F. J. Meyer und G. Lange, *Ann. Chem.* **571**, 167 (1951).

⁶ W. E. Bachmann, in: „Organic Syntheses“, Coll. Vol. III, p. 839 (Wiley, 1955).