

UEBER 1,1-DISUBSTITUIERTE STANNA-CYCLOALKANE (1,2)

Hans Zimmer, C. William Blewett und Adamas Brakas  
Department of Chemistry, University of Cincinnati,  
Cincinnati, Ohio 45221, U.S.A.

(Received in Germany 16 December 1967)

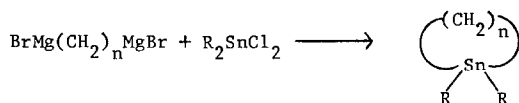
Obgleich das Ringsystem des Monostanna-cyclohexans seit einem halben Jahrhundert bekannt ist (3), blieb ganz allgemein das Gebiet der Monostanna-cycloalkane fast voellig unbearbeitet (4,5). In dieser Mitteilung wollen wir über erste Ergebnisse unserer Untersuchungen zur Synthese und Stereochemie von Monostanna-cycloalkanen berichten. Die Ringsysteme des Monostanna-cyclopentans und -cycloheptans werden erstmalig beschrieben. Das Gebiet der Monostanna-cycloalkane erscheint chemisch sehr reizvoll; denn diese Verbindungen sind die einzigen tetraalkylsubstituierten Zinn-Verbindungen, die durch Luftfeuchtigkeit bereits an der Zinn-Kohlenstoff Bindung gespalten werden (3). In einer Reihe von Untersuchungen (6) haben wir festgestellt, dass durch raumerfüllende Gruppen jedoch diese Bindung chemisch widerstandsfähiger gemacht werden kann. So wurde gezeigt, dass Tetraneopentylzinn nicht mit Zinn(IV)chlorid reagiert; eine Reaktion die ganz allgemein mit anderen Tetraalkylzinnverbindungen eintritt und zu Alkylzinn-halogeniden führt (Kozeschkov-Reaktion). Neben der Synthese von neuen Monostanna-cycloalkanen sollte in diesem Zusammenhange auch geprüft werden, ob sich diese Ringsysteme ebenfalls durch sperrige Gruppen am Zinn-atom in ihrer Reaktionsfähigkeit herabsetzen lassen.

Ausser dem bereits bekannten Monostanna-cyclohexan konnten fünf- und siebengliedrige Monostanna-cycloalkane ohne besondere Schwierigkeiten durch Reaktion der entsprechenden  $\alpha, \omega$ -Di-Grignard-Verbindungen mit Diorganozinn-dihalogeniden erhalten werden (Tabelle 1):

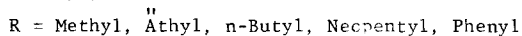
TABELLE

n	R	% Ausbeute	Kp./mm Hg	n <sub>D</sub> <sup>25</sup>	summen- formel	%C		%H	
						Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
1	4	n-butyl	55°/0.04	1.4958	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> Sn <sup>a</sup>	49.86	50.01	9.07	8.99
2	4	Neopentyl	61°/0.32	1.4954	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> Sn <sup>b</sup>	53.03	54.17	9.54	9.68
3	5	n Butyl	87-88°/0.4		C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> Sn	51.52	51.65	9.31	8.98
4	5	Neopentyl	73-73.5°/0.08	1.4955	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> Sn	54.41	54.16	9.74	9.63
5	5	Phenyl	145°/0.32	1.6042	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> Sn <sup>c</sup>	59.52	59.81	5.88	5.84
6	6	Methyl	68°/4.6	1.5052	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> Sn	41.25	41.71	7.79	7.87
7	6	Ethyl	61°-63°/0.6	1.5085	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> Sn	46.02	46.51	8.50	8.61
8	6	Phenyl	140°/0.07	1.6028	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> Sn <sup>d</sup>	60.54	60.17	6.21	6.21
9	6	Neopentyl	99.5/0.24	1.5014	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> Sn	55.68	55.74	9.93	9.72

<sup>a</sup>Mol.-Gew. Ber. 289 Gef. 284<sup>b</sup>Mol.-Gew. Ber. 317 Gef. 314<sup>c</sup>Mol.-Gew. Ber. 343 Gef. 342<sup>d</sup>Mol.-Gew. Ber. 357 Gef. 359



$$n = 4, 5, 6$$



Überraschend ist das leichte Gelingen der Synthese der Monostanna-cyclopentan-Derivate; denn dieses Ringsystem lässt sich mit Dreiding-Stereomodellen nicht mehr konstruieren. Monostanna-cyclohexan kann mit diesen Modellen noch dargestellt werden. Der Ring zeigt jedoch starke Spannung und ist im Gegensatz zum Cyclohexan starr und scheint in der "envelop-conformation" fixiert zu sein. Das Zinnatom und die Kohlenstoffatome 2, 3, 5, and 6 liegen in einer Ebene. Der siebengliedrige zinnhaltige Ring zeigt am Modell keine Spannung. Diese Betrachtungen stehen im Einklang mit der Vermutung, dass die stark erhöhte Reaktivität an der Zinn-Kohlenstoff Bindung durch Spannung verursacht wird. Wie erwartet hängt auch bei diesen Verbindungen die Reaktivität an der Zinn-Kohlenstoff Bindung wieder stark von der Grösse der Substituenten ab. 1,1-Di-n-butylstanna-cyclopentan und -cyclohexan zersetzen sich nach kurzer Zeit beim Stehen an der Luft unter Trübung und Abscheidung eines Niederschlages. Die Neopentyl-derivate hingegen sind an der Luft recht beständig und lassen sich in geschlossenen Gefässen unter Kühlung für Wochen unzersetzt aufbewahren; auch das 1,1-Diphenylstanna-cyclohexan ist in Übereinstimmung mit dieser Anschauung stabil. Alle 1,1-disubstituierten Stanna-cycloheptane sind an der Luft stabil. Jod, gelöst in Chloroform reagiert mit 4 nur langsam, während 3 augenblicklich solche Lösungen entfärbt. Kinetische Messungen der Reaktion der neuen heterocyclischen Systeme mit Halogenen sind im Gange. Hierüber, ebenso wie über die Temperaturabhängigkeit ihrer NMR-Spektren wird in Kürze berichtet werden.

Experimentelle Angaben:

Die Synthese von 2 gilt als Beispiel für die angewandten Methoden.

1,1-Dineopentylstanna-Cyclopentan: Eine Lösung von 105.2 g (0.25 Mol) Neopentylzinn-dibromid in 333 ccm Tetrahydrofuran wurde schnell zur Di-Grignard-Lösung des 1,4-Dibrombutan (64.78 g, 0.30 Mol und 14.60 g, 0.60 Mol, Mg-Spähne) in 500 ccm Tetrahydrofuran gegeben und anschliessend vier Stunden am Rückfluss erhitzt. Es wurde wie üblich aufgearbeitet; das resultierende Öl wurde im Vakuum destilliert und ergab 25.17 g Produkt, Kp 61-62°C/0.32 mm Hg. Alle hergestellten neuen Sn-organischen Verbindungen wurden gaschromatographisch auf Reinheit geprüft und enthielten immer weniger als 1-2 Prozent an Verunreinigungen.

## Literatur

- 1) VII. Mitteilung über sterisch gehinderte Organometall-Verbindungen der IV. Gruppe des periodischen Systems; VI. H. Zimmer, O. A. Homberg und M. Jayawant, J. Org. Chem. 31 3857 (1966).
- 2) Diese Arbeiten wurden unterstützt durch die US-Air-Force, Contract AF 33(615)-2746. Dr. I. Hechenbleikner und den Carlisle Chemical Works danken wir für die osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen, sowie für Gaben von Tetraphenylzinn and Tetrabutylzinn.
- 3) G. Gruttner, E. Krause und M. Wiernik, Ber. 50, 1549 (1917).
- 4) F. J. Bajer und H. W. Post, J. Org. Chem. 27, 1422 (1962).
- 5) R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 654, 20 (1962).
- 6) H. Zimmer, I. Hechenbleikner, O. A. Homberg und M. Danzik, J. Org. Chem. 29, 2652 (1964).