

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.

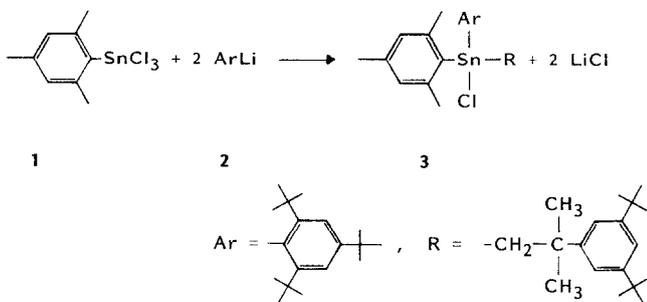
2,4,6-Tri-*t*-butylphenylgruppe ist kein Angriff des Lithiumalkyls an der Zinn-Chlor-Bindung mehr möglich. Statt dessen kommt es durch Eliminierung eines Protons von einer der *ortho*-*t*-Butylmethylgruppen und nachfolgende Chloridabspaltung zur Bildung eines Stannaindan-Derivates [3].

Bei der Umsetzung von *t*-Butyllithium mit einem Chlorstannan, das als zusätzliche Liganden sowohl eine 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl- als auch eine Mesitylgruppe enthält, sollten zwei Reaktionen möglich sein. Angriff des Lithiumalkyls an einer der *ortho*-*t*-Butylmethylgruppen sollte—wie oben angeführt—wiederum zu einem Stannaindan-Derivat führen.

Ein analoger Angriff auf eine der *ortho*-Methylgruppen des Mesitylrestes sollte hingegen ein Stannacyclobuten-Derivat ergeben, wobei die literaturbekannte Acidität der *ortho*-Methylprotonen [4,5] eher für die Ausbildung des Vierrings als die des Fünfrings spricht.

Ergebnisse und Diskussion

Umsetzung von Trichlor(mesityl)stannan **1** mit überschüssigem 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyllithium (**2**) führt zu dem Produkt **3**, bei dem eine der 2,4,6-Tri-*t*-butylphenylgruppen arylgebunden, die zweite jedoch durch eine Aryl-Alkyl-Isomerisierung alkygebunden am Zinn vorliegt. Ähnliche Umlagerungen waren bereits



bei den Umsetzungen der Zinntetrahalogenide SnX_4 mit **2** beobachtet worden [6,7], die zunächst unter Transarylierung reagieren, an die sich die Einführung einer ($\text{X} = \text{Cl}$) bzw. von zwei ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) umgelagerten 2-Methyl-2(3,5-di-*t*-butylphenyl)propyl-Gruppen anschließt. Trotz mehrerer Beispiele hierfür ist der Ablauf dieser Umlagerung bisher unverstanden.

Einwirkung von *t*-Butyllithium auf **3** ergibt eine Verbindung, deren Analysen- und Spektrendaten auf das Stannacyclobuten-Derivat **4** hindeuten. So zeigen beispielsweise im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die beiden an das chirale Zinnatom gebundenen

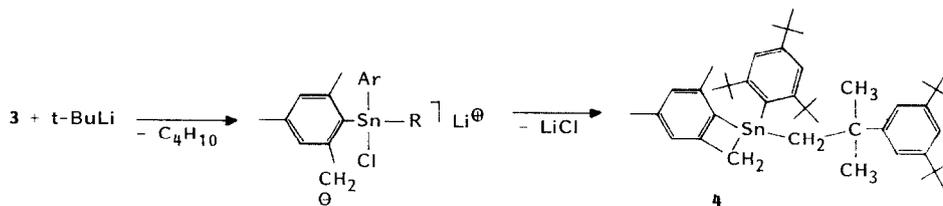


Tabelle 1

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

Atom	x	y	z	U_{eq}
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 (°) 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. ¹H-NMR: δ 1.15 (s, 18H, breit); 1.21 (s, 9H); 1.23 (s, 18H); 1.58, 1.63 (jeweils s, 3H, diastereotope CH₃-Gruppen); 1.67 (sehr breit); 2.09 (s, 3H); 2.35 (d, 1H; CH₂); 2.47 (d, 1H, CH₂, ²J(HH) 13.1 Hz); 6.57 (s, 2H, ⁴J(^{119/117}Sn¹H) 23 Hz); 7.19 (t, 1H); 7.21 (s, 2H, ⁴J(^{119/117}Sn¹H) 23 Hz); 7.28 (d, 2H, ⁴J(HH) 1.7 Hz). ¹³C-NMR: δ 20.84 (C_p); 23.37 (C_p); 31.22 (C_p); 31.55 (C_p); 31.74 (C_p); 32.96 (C_p); 34.45 (C_q); 35.06 (C_p); 38.76 (C_q); 40.09 (C_q); 47.19 (CH₂); 119.87 (CH); 120.04 (CH); 123.44 (CH, ³J(^{119/117}Sn¹³C) 62 Hz); 128.99 (CH, ³J(^{119/117}Sn¹³C) 54 Hz); 133.43 (C_q); 138.59 (C_q); 143.41 (C_q); 145.10 (C_q); 150.14 (C_q); 150.25 (C_q); 150.37 (C_q); 158.33 (C_q). MS (CI, Isobutan): m/z 729 (M⁺ – Cl, 100%). Gef.: C, 70.63; H, 9.10. C₄₅H₆₉ClSn (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. ¹H-NMR: δ 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, CH₂); 2.38 (d, 1H, CH₂, ²J(HH) 13.0 Hz); 2.26 (d, 1H, CH₂); 2.60 (d, 1H, CH₂, ²J(HH) 14.3 Hz); 6.45 (s, 1H); 6.88 (s, 1H), ⁴J(^{119/117}Sn¹H) 24 Hz); 7.30 (d, 2H); 7.40 (t, 1H), ⁴J(HH)

1.7 Hz); 7.56 (s, 2H, $^4J(^{119/117}\text{Sn}^1\text{H})$ 17.3 Hz). ^{13}C -NMR: δ 21.26 (C_p); 23.05 (C_p); 30.04 (C_p); 31.22 (C_p); 31.50 (C_p); 33.58 (CH_2); 33.91 (C_p); 34.17 (C_p); 34.51 (C_q); 34.92 (C_q); 38.74 (C_q); 38.95 (C_q); 41.71 (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 (C_q); 137.66 (C_q); 141.32 (C_q); 148.78 (C_q); 149.58 (C_q); 149.82 (C_q); 151.61 (C_q); 152.39 (C_q); 156.81 (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; α 92.99(2), β 105.10(2), γ 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_α -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.