

ÜBER STERISCH GEHINDERTE FREIE RADIKALE

X*. ZUR DARSTELLUNG VON GEMISCHT ALKYLIERTEN ZINNVERBINDUNGEN Me_2RSnX UND MeR_2SnX , R = NEOPENTYL, 1-METHYL-CYCLOHEXYL, X = Me, Cl, H

AHMED F. EL-FARARGY ** und WILHELM P. NEUMANN *

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund, Otto-Hahn-Str., D-4600 Dortmund 50 (B.R.D.)

(Eingegangen den 1. Juni 1983)

Summary

A number of the compounds Me_2RSnX and MeR_2SnX (R = neopentyl, 1-methylcyclohexyl; X = Me, Cl, H) has been prepared for the first time. Generally, replacement of Me in a higher methylated precursor against Cl in polar medium by HgCl_2 has been shown to be the best way to obtain the halides mentioned. The hydrides are used for ESR measurements of the corresponding stannyl radicals.

Zusammenfassung

Eine Anzahl der Verbindungen Me_2RSnX und MeR_2SnX (R = Neopentyl, 1-Methyl-cyclohexyl; X = Me, Cl, H) wurde erstmals erhalten. Allgemein erwies sich der Ersatz einer Methylgruppe in einer höher methylierten Vorstufe durch Cl mittels HgCl_2 in polarem Medium als bester Weg zu den genannten Halogeniden. Die Hydride wurden für ESR-Messungen der entsprechenden Stannylradikale eingesetzt.

Raumfüllende Reste R im Triorganostannylnradikal $\text{R}_3\text{Sn}^\cdot$ (I) verlangsamen seine Dimerisierung k_1 (Gleichung 1), bis schliesslich, bei noch stärkerer sterischer Hinderung, die Sn–Sn-Bindung im Hexaorganodistannan (II) spontan und reversibel dissoziiert, k_{-1} :



* Für IX. Mitteilung s. Lit. 3.

** Teil der Dissertation, s. Lit. 1.

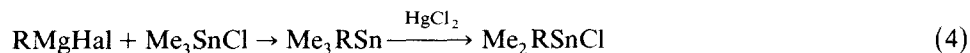
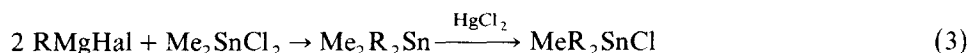
Dies fanden wir erstmalig mit $R = \text{Mesityl}$ (2,4,6-Trimethylphenyl), während $R = 2,4,6\text{-Triisopropylphenyl}$ schon bei Raumtemperatur zu einem messbaren Gleichgewicht 1 führt. Andererseits haben der Phenyl-, Cyclohexyl- und Adamantylrest hierfür noch keine ausreichende Raumerfüllung, zumindest bis 200°C , wo irreversibler Abbau eintritt [2–4].

So war es von Interesse, durch weitere Beispiele die nötige Raumerfüllung durch R abzusichern und kinetische Studien [4,5] der Gleichung 1 zu ermöglichen. Nachfolgend berichten wir nun über Verbindungen mit 1-Methyl-cyclohexyl-bzw. Neopentyl-Resten. Dabei waren Triorganozinnverbindungen erstmalig darzustellen, auch solche mit gemischten Resten, $\text{RR}'_2\text{SnX}$. Da sich die einstufige Alkylierung, z.B. gemäss Gl. 2, oft als nicht gangbar erwies, da sie Gemische lieferte, mussten



($R = 1\text{-Methyl-cyclohexyl}$, Neopentyl)

Umwege mit zwischengeschalteten Spaltungen mittels HgCl_2 in polarem Medium [6] gewählt werden, z.B. gemäss Gl. 3 und 4:

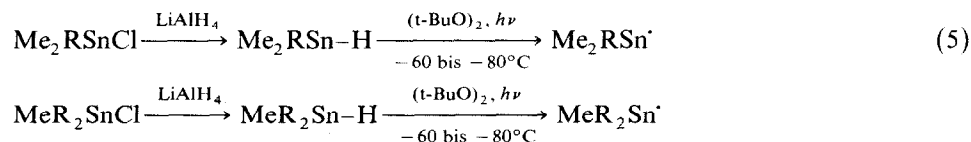


($R = 1\text{-Methyl-cyclohexyl}$, Neopentyl)

Diese konnten oft selektiv unter ausschliesslicher Abspaltung des kleinsten Restes, eines Methylrestes [3,7], ausgeführt werden. Wir beschränken uns hier beispielhaft auf die Kombinationen Methyl/1-Methyl-cyclohexyl und Methyl/Neopentyl. Einige Versuchsvorschriften sollen dies erläutern.

Unser Ziel war auch das Studium der entsprechenden Radikale [5] und die Herstellung einer Beziehung zu $\text{Me}_3\text{Sn}^\cdot$ einerseits und $\text{R}_3\text{Sn}^\cdot$ andererseits durch Untersuchung von $\text{Me}_2\text{RSn}^\cdot$ und $\text{MeR}_2\text{Sn}^\cdot$.

Hierzu wurden die nach Gl. 3 und 4 erhaltenen Chloride in die Hydride umgewandelt und diese zu den Radikalen (Gl. 5):



Die ESR-Spektroskopie von Stannylnradikalen und die daraus zu ziehenden Schlüsse bezüglich pyramidalem Charakter und Konfigurationsstabilität waren und sind Gegenstand der Diskussion [5,8]. Der Einfluss raumfüllender Reste spielt dabei eine bedeutende Rolle. So interessierte uns nun der Gang von g in der Reihe $\text{Me}_3\text{Sn}^\cdot$ - $\text{Me}_2\text{RSn}^\cdot$ - $\text{MeR}_2\text{Sn}^\cdot$ - $\text{R}_3\text{Sn}^\cdot$, wobei $R = \text{Neopentyl}$ als Beispiel dient (Analoge Versuche mit $\text{Me}_2(1\text{-methyl-cyclohexyl})\text{SnH}$ und $\text{Me}(1\text{-methyl-cyclohexyl})_2\text{SnH}$ bei -60 bis -80°C lieferten kein auswertbares ESR-Signal, wohl wegen zu rascher

Rekombination, k_1 (Gl. 1):

	g-Faktor	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}$ bzw. $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$ (G)
$\text{Me}_3\text{Sn}^\cdot$ [9]	2.0163	3.1
$\text{Me}_2(\text{Neopentyl})\text{Sn}^\cdot$	2.0169	3.25
$\text{Me}(\text{Neopentyl})_2\text{Sn}^\cdot$	2.0177	3.3
$\text{Neopentyl}_3\text{Sn}^\cdot$ [3]	2.0170	3.4

Der fortschreitende Ersatz von Methyl durch Neopentyl bedingt aber keine Veränderung der Geometrie am Sn-Atom, somit auch keine merkliche sterische Hinderung, der "out-of-plane-Winkel" Θ dürfte in jedem Falle sehr nahe bei 12° liegen [8]. Damit steht im Einklang, dass alle 4 Radikale auch bei -80°C sehr schnell dimerisieren, offensichtlich ohne Aktivierungsenergie, und dass auch Erhitzen der entsprechenden Distannane bis 200°C keine Dissoziation in die Radikale, k_{-1} in Gl. 1, bewirkt.

Experimentelles

Bezüglich Einzelheiten der Methodik sei auf frühere Mitteilungen verwiesen [2,3].

Methylbis(1-methylcyclohexyl)zinnhydrid

2.60 g (7.14 mMol) des entsprechenden Chlorids [3] werden in 20 ml Et_2O /Benzol 1/1 bei 0°C langsam zu 0.30 g (7.20 mMol) LiAlH_4 in 10 ml Et_2O getropft. Nach üblicher Aufarbeitung mit Seignettesalzlösung fraktioniert man. Sdp. $110^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, Ausbeute 1.94 g (83%). $n_{\text{D}}^{20} = 1.4776$, $\nu(\text{Sn-H})$ 1800 cm^{-1} (sehr stark).

Dimethyl-(1-methylcyclohexyl)zinnchlorid

Aus 1-Methylcyclohexyl-MgBr (titriert) in 225 ml und 22.1 g Me_2SnCl_2 (je 0.1 Mol) in 200 ml Et_2O nach 3 h Erhitzen am Rückfluss, üblicher Aufarbeitung [3] und Fraktionierung. Sdp. $55^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, Ausbeute 7.3 g (27%). Gef.: C, 38.90; H, 6.64. $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ClSn}$ (281.4) ber.: C, 38.42; H, 6.81%. MS (70 eV): 282 (2%, M^+), 247 (10%, ($M^+ - \text{Cl}$)), 185 (10%, ($M^+ - 1\text{-Me-c-Hex}$)), 97 (100%, 1-Me-c-Hex).

Dimethyl-(1-methylcyclohexyl)zinnhydrid

Aus 0.30 g LiAlH_4 und 2.0 g des Chlorids (je 7.2 mMol) in Et_2O bei 0°C nach üblicher Aufarbeitung mit Seignettesalzlösung. Sdp. $93^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, Ausbeute 1.5 g (87%). Gef.: C, 42.90; H, 8.30. $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{Sn}$ (247.0) ber.: C, 43.77; H, 8.16%. IR: $\nu(\text{Sn-H})$ 1820 cm^{-1} (sehr stark).

Dimethylbis(neopentyl)zinn

Aus 17.0 g Me_2SnCl_2 in 200 ml Et_2O und NeopentylMgCl [10] in 160 ml Et_2O nach 3 h Sieden und Hydrolyse mit $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ nach üblicher [3] Aufarbeitung. Sdp. $98\text{--}101^\circ\text{C}/13$ Torr, Ausbeute 22.0 g (94%). Gef.: C, 48.92; H, 9.15. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Sn}$ (291.1) ber.: C, 49.52; H 9.70%. MS (70 eV) 277 (17%, ($M^+ - \text{Me}$)), 221 (96%, $M^+ - \text{Neopentyl}$)).

Methylbis(neopentyl)zinnchlorid

Zu 15.1 g (52 mMol) $\text{Me}_2\text{Neopentyl}_2\text{Sn}$ in 100 ml Aceton tropft man bei 0°C 14.0 g (52 mMol) HgCl_2 in 100 ml Aceton und rührt dann noch 3 h bei 20°C, destilliert das Aceton ab und extrahiert das halb feste Gemisch mit 50 ml CCl_4 , wobei MeHgCl zurückbleibt. Nach Abtrennen der flüssigen Phase und Eindampfen wird fraktioniert. Sdp. 134–136°C/12 Torr, Ausbeute 9.3 g (57%). Gef.: C, 41.88; H, 8.20. $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{ClSn}$ (311.5) ber.: C, 42.42; H, 8.09%. MS (70 eV): 296 (22%, ($M^+ - \text{Me}$)), 241 (11%, ($M^+ - \text{Neopentyl}$)).

Methylbis(neopentyl)zinnhydrid

Aus je 24 mMol des Chlorids und LiAlH_4 wie üblich. Sdp. 100°C/12 Torr, Ausbeute 3.20 g (48%), $n_D^{20} = 1.4618$. MS (70 eV): 277 (6%, ($M^+ - \text{H}$)), 263 (15%, ($M^+ - \text{Me}$)), 221 (6% ($M^+ - \text{Neopentyl}$)). IR: $\nu(\text{Sn-H})$ 1820 cm^{-1} (sehr stark).

Trimethyl-neopentylzinn

40.0 g (0.20 Mol) Me_3SnCl werden langsam zu 0.38 Mol NeopentylMgCl , beide in Et_2O , getropft, 3 h gekocht und wie üblich aufgearbeitet. Sdp. 59–60°C/13 Torr, Ausbeute 32 g (68%), $n_D^{20} = 1.4469$. Gef.: C, 41.03; H, 8.98. $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Sn}$ (234.9) ber.: C, 40.90; H, 8.58%. MS (70 eV): 221 (32%, ($M^+ - \text{Me}$)), 165 (82%, Me_3Sn^+), 71 (31%, Neopentyl^+). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ 0.1 (s, CH_3 , 9H), 0.9 (s, CH_2 , 2H), 1.06 (s, Neopentyl-CH_3 , 9H).

Dimethyl-neopentylzinnchlorid

Aus 27 g $\text{Me}_3\text{NeopentylSn}$ und 31 g (je 0.12 Mol) HgCl_2 in je 200 ml Aceton. Sdp. 40°C/0.4 Torr, Ausbeute 22 g (72%), $n_D^{20} = 1.4925$. Gef.: C, 31.98; H, 6.40. $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ClSn}$ (255.4) ber.: C, 32.93; H, 6.71%. MS (70 eV): 241 (28%, ($M^+ - \text{Me}$)), 221 (9%, ($M^+ - \text{Cl}$)), 185 (42%, ($M^+ - \text{Neopentyl}$)), 71 (100%, Neopentyl^+). $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: δ 0.06 (s, CH_3 , 6H), 0.53 (s, Neopentyl-CH_3 , 9H), 0.96 (s, CH_2 , 2H).

Dimethyl-neopentylzinnhydrid

Analog wie obenstehend aus je 78 mMol Chlorid und LiAlH_4 in Et_2O . Sdp. 90–93°C/12 Torr, Ausbeute 11 g (58%). IR: $\nu(\text{Sn-H})$ 1811 cm^{-1} (sehr stark).

Dank

A.F. El-Faragy dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst, Bonn-Bad Godesberg, und der Zakazik-Universität, Ägypten, für die Möglichkeit seines Aufenthaltes in Dortmund. Für die Förderung des Vorhabens sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie sehr dankbar.

Literatur

- 1 A.F. El-Faragy, Dissertation, Universität Dortmund 1981.
- 2 H.-U. Buschhaus, W.P. Neumann und Th. Apoussidis, Liebigs Ann. Chem., (1981) 1190.
- 3 A.F. El-Faragy, M. Lehnig und W.P. Neumann, Chem. Ber., 115 (1982) 2783.
- 4 Th. Apoussidis, Dissertation, Universität Dortmund 1983.
- 5 M. Lehnig, H.-U. Buschhaus, W.P. Neumann und Th. Apoussidis, Bull. Soc. Chim. Belg., 89 (1980) 907. Dort weitere Literatur.
- 6 Z.M. Manulkin, J. Gen. Chem. (USSR), 16 (1946) 235.

- 7 M.H. Abraham und G.F. Johnston, J. Chem. Soc. A, (1970) 188.
- 8 M. Lehnig, Th. Appoussidis und W.P. Neumann, Chem. Phys. Letters, im Druck.
- 9 M. Lehnig und K. Dören, J. Organomet. Chem., 210 (1981) 331.
- 10 H. Zimmer, I. Hechenbleikner, O.A. Homberg und M. Danzik, J. Org. Chem., 29 (1964) 2632; H.R. Hudson, J. Chem. Soc. B, (1968) 664.