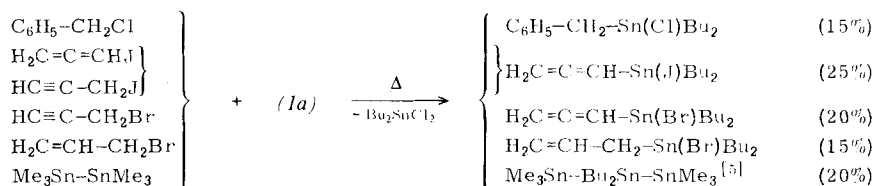


- [2] H. Haas u. R. K. Sheline, J. Chem. Phys. 47, 2996 (1967).  
 [3] E. L. Muetterties, MTP Int. Rev. Sci., Inorg. Chem. Ser. 1, 9, 37 (1972); B. E. Mann, Advan. Organometal. Chem. 12, 135 (1974).  
 [4] I. W. Renk, Dissertation, Universität Frankfurt 1970.  
 [5] D. Leibfritz u. H. tom Dieck, unveröffentlicht.  
 [6] Diacetyl(bis(sek.-alkylimine) haben in Komplexen etwa den gleichen Raumbedarf wie Glyoxal(bis(tert.-alkylimine): H. tom Dieck u. I. W. Renk, Chem. Ber. 105, 1403 (1972).  
 [7] E. Koerner von Gustorf, F. W. Grevels, C. Krüger, G. Olbrich, F. Mark, D. Schulz u. R. Wagner, Z. Naturforsch. 27b, 392 (1972); A. de Cian u. R. Weiss, Chem. Commun. 1968, 348; H. Kühn u. E. Weiss, persönliche Mitteilung.

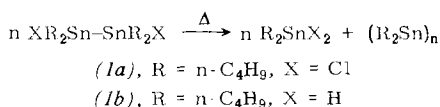
## Dialkylstannandiyole (-stannylene)

Von Ulrich Schröer und Wilhelm P. Neumann<sup>[\*]</sup>

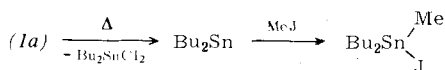
Nach den carbenanalogen Stannandiylen (Stannylene)  $R_2Sn$  wird seit Beginn der Organozinnchemie gesucht. Wir stießen



auf diese Problematik beim Studium von Poly- und Cyclostannanen durch die Beobachtung, daß die wachsende Polyzinn-Kette stets nur um ein Glied verlängert wird<sup>[1]</sup>, sowie aufgrund der leichten Zersetzung substituierter Distannane (1)<sup>[2]</sup>. Jetzt haben wir gefunden, daß z. B. Tetrabutyl-1,2-dichlordistannan (1a) beim Erhitzen im geschlossenen Glasrohr (120–130°C; 7 h) quantitativ zu  $Bu_2SnCl_2$  und einem (uneinheitlichen) roten  $Bu_2Sn$ -Polymer disproportioniert.



Die Vermutung, daß hierbei intermediär das Stannandiyol  $Bu_2Sn$  – sei es als freies Teilchen oder im Komplex eines Übergangszustandes<sup>[3]</sup> – auftritt, fand eine Stütze darin, daß Zugabe von Methyljodid zur fast quantitativen Abfangreaktion unter Einschiebung in die C–J-Bindung führt.



Eine Folgereaktion eventuell zunächst entstehender Polystannane scheidet – wie Kontrollversuche ergaben<sup>[4]</sup> – aus;  $Bu_2Sn(Cl)Me$  und  $Bu_2Sn(Cl)J$  sind nicht nachweisbar. Radikalkettenreaktionen können ausgeschlossen werden, da Radikalfänger wie Hydrochinon wirkungslos bleiben. Auch läuft die Umsetzung nicht schneller ab als der Spontanzerfall von (1a). Dieser wird durch UV-Licht (Hg-Hochdruckbrenner) sehr beschleunigt und ist sodann schon bei Raumtemperatur rasch.

Die Ausbeute an Einschiebungsprodukt (thermische Umsetzung) mit Alkyljodiden  $R'J$  nimmt in der Reihe  $R'=CH_3$

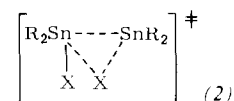
(85%),  $C_2H_5$  (70%), n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (50%), n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (40%), n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (30%) ab; zugleich entsteht wieder Polystannan. Der Effekt geht wohl auf die Konzentrationsverringerung  $c_{C-J}$  in dieser Reihe zurück und ist ebenso durch Verdünnung mit einem inerten Lösungsmittel zu erreichen. Wir schließen daraus sowie aus der Unabhängigkeit der Disproportionierungsgeschwindigkeit von der Anwesenheit eines Fängers auf das Auftreten von freiem, kurzlebigen Dibutylstannandiyol.

Alkyl-jodide ergeben höhere Insertionsausbeuten als -bromide, diese unter sonst gleichen Bedingungen höhere als -chloride (für  $R'=n-C_3H_7$ : 50, 30, 20%). Bei den Jodiden sinkt die Ausbeute in der Reihe n-Butyl > iso-Butyl > sec-Butyl (40, 35, 25%). Sowohl die Spaltbarkeit der Bindung im Fänger und dessen Konzentration als auch sterische Effekte beeinflussen also das Abfangen des kurzlebigen Stannandiyls.

Andere Alkylhalogenide sowie auch die Sn–Sn-Gruppe sind ebenfalls als  $R_2Sn$ -Fänger geeignet (Molverhältnis 6:1; 120 bis 139°C):

Hingegen reagieren Tolan, 1,4-Diphenyl-, 2,3-Dimethyl- oder 1,2,3,4-Tetraphenyl-butadien nicht mit dem Stannandiyol; es entsteht nur Polystannan. Mit Organozinnhydriden als Fänger erhielten wir, wie infolge von H–X-Austausch zu erwarten<sup>[2]</sup>, komplizierte Gemische.

Außer Cl und H bewährten sich auch andere Reste X in (1) als Abgangsgruppen. So ist die thermische Umsetzung mit  $CH_3J$  nach 7–8 h beendet für X=Cl bei 120–130, Br bei 90–100, J bei 75–85<sup>[6]</sup>,  $OCOCH_3$  bei 80–90°C. Für den Beginn der Reaktion (bei ca. 60°C) ist sicherlich die Lockerung von X erforderlich, der einfachste Übergangszustand wäre (2).



Er ist wahrscheinlich komplizierter, da (1a) selbst 0.05–0.1 M in Benzol dimer vorliegt (Dampfdruck-Osmometer), verbrückt über Cl-Atome (Aufspaltung der Sn–Cl-Ramanlinie bei 250 cm<sup>–1</sup>). Eine Lockerung von X in (1a) erreichten wir mit Butyllithium schon bei Raumtemperatur; dabei entstehen  $R_3SnX$ , LiX und die erwarteten Folgeprodukte von  $R_2Sn$ , mit Distannan als Fänger z. B. das Tristannan<sup>[5, 7]</sup>.

Eingegangen am 4. September 1974 [Z 139]

[1] W. P. Neumann, J. Pedain u. R. Sommer, Liebigs Ann. Chem. 694, 9 (1966). Über Cyclopentadienyl-stannylene wurde vor kurzem berichtet: H.-J. Albert u. U. Schröer, J. Organometal. Chem. 60, C 6 (1973); K. D. Bos, E. J. Bulten u. J. G. Noltes, ibid. 67, C 13 (1974).

[2] R. Sommer, B. Schneider u. W. P. Neumann, Liebigs Ann. Chem. 692, 12 (1966); J. Pedain, Dissertation, Universität Gießen 1965.

[3] Vgl. hierzu W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York 1971; G. Köbrich, Angew. Chem. 79, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 41 (1967).

[4] Zumindest unter den von uns gewählten Bedingungen tritt also der von M. O. Nefedov u. M. N. Manakov [Angew. Chem. 78, 1039 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1021 (1966)] postulierte leichte Zerfall von Polystannanen in Stannylene nicht ein.

[\*] Prof. Dr. W. P. Neumann und Dipl.-Chem. U. Schröer  
 Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität  
 46 Dortmund-Eichlinghofen, August-Schmidt-Straße 6

[5]  $K_p = 122\text{--}123^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-5}$  Torr.

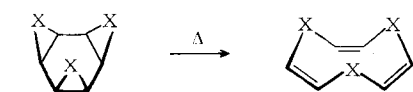
[6] (1), X = Br, J, wurde nach analogem Verfahren [2] dargestellt.

[7] Für Umsetzungen mit Alkylhalogeniden als Fänger ist dieser Weg wegen der Nebenreaktionen nicht zu empfehlen.

## cis-Trithia-tris- $\sigma$ -homobenzol (cis-,Benzoltrisulfid“)[\*\*]

Von Shinzo Kagabu und Horst Prinzbach[\*]

cis-Trioxa- (1) und cis-Triaza-tris- $\sigma$ -homobenzol (2)<sup>[1]</sup> haben als Synthesewegstufen Bedeutung erlangt. So erhält man durch Thermolyse die heterocyclischen Systeme (3) und (4)<sup>[2]</sup>, durch Substitutionsreaktionen zahlreiche bisher nicht oder nur sehr viel umständlicher zugängliche Inositderivate. Als Beispiel sei eine sehr einfache und ergiebige Synthese des Streptamins genannt<sup>[3]</sup>. Das hier beschriebene cis-Trithia-tris- $\sigma$ -homobenzol (cis-,Benzoltrisulfid“ (7) sollte zusätzliche präparative Möglichkeiten eröffnen, während die  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung zum 1,4,7-Trithiacyclononatrien (8) von vornherein wenig wahrscheinlich war<sup>[4]</sup>.

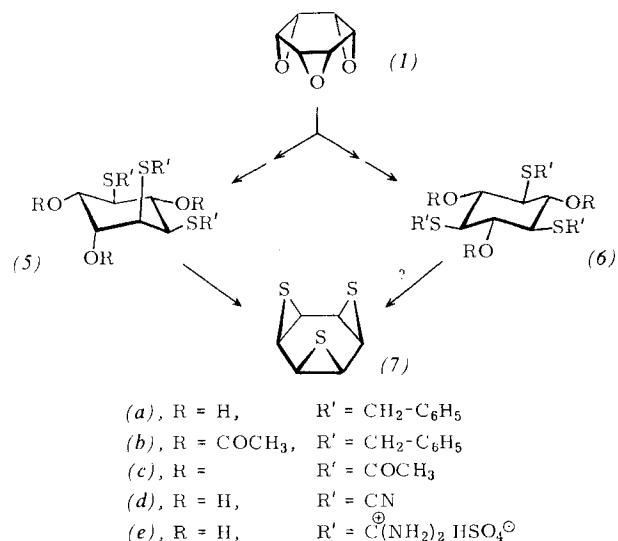


(1), X = O  
(2), X = NR

(3), X = O  
(4), X = NR

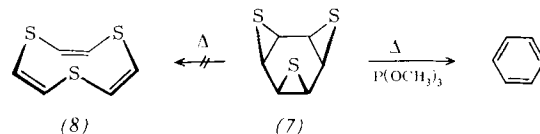
Für die Synthese von (7) bot sich der im Falle des cis-Triamins (2) bewährte, von (1) ausgehende Weg über die dreifachen Öffnungsprodukte (5) mit *chiro*-Konfiguration an. Die neben (5) prinzipiell möglichen *scyllo*-Derivate (6) mit ihrer all-äquatorialen Substituentenanordnung sollten sich auch in diesem Fall für die Cyclisierung nicht eignen. Wir haben deshalb zuerst geprüft, ob die für Thiobenzylalkohol (Methanol, Natriummethanolat, 60°C) beobachtete Selektivität [ $>90\%$  (5a); Triacetat (5b): Fp = 92°C] auch mit anderen, zur Episulfidbildung brauchbaren S-Nucleophilen<sup>[5]</sup> gewahrt bleibt. Mit überschüssiger Thioessigsäure setzt sich (1) bei 60°C (24 h) quantitativ um. Aus dem öligen Reaktionsprodukt – es wurde wegen der bekannten Umlagerungstendenz der 2-Hydroxythioacetate sofort mit Essigsäureanhydrid verestert – gewinnt man chromatographisch (Kieselgel/Chloroform) ein Gemisch von *chiro*- (5c) und *scyllo*-Trithiohexaacetat (6c) (40%; ca. 1:1). Kompliziert und unübersichtlich ist das Ergebnis der Umsetzung mit überschüssigem KSCN (Methanol, 20°C) sowie HSCN (Methanol/Äther, 20°C). Die Instabilität der 2-Hydroxythiocyanate und – durch die vergleichsweise hohe Basizität des Milieus verursachte – *trans*-diaxiale Eliminierungen auf der Stufe des 1,2-disubstituierten Zwischenproduktes und in (5d) dürften hierzu beitragen.

Hohe Ausbeuten und die angestrebte Stereoselektivität werden mit überschüssigem Thioharnstoff in Gegenwart von konz. Schwefelsäure erreicht. In über 90% Ausbeute fällt ein Tris-isothiuroniumsalz [Fp 161–162°C (Zers.)] an, das durch Spektrenvergleich mit (5a)–(5c), insbesondere durch die  $^{13}\text{C}$ -Daten [ $\delta = 171.9$ ; 170.5; 168.6 ppm ( $\dot{\text{C}}(\text{NH}_2)_2$ ); 72.6; 72.4; 68.7 (C–OH); 55.9; 51.9; 51.1 (C–SR); Dioxan/Wasser] als *chiro*-Produkt (5e) gesichert ist. Dieser Weg über (5e) hat zudem den Vorteil, daß zur Freisetzung von (7) sehr milde Bedingungen ausreichen. Hierzu wird der wäßrigen Lösung von (5e)



Natriumcarbonat zugesetzt (pH ca. 8), die Emulsion sodann mit Chloroform mehrfach extrahiert. Nach Umkristallisation des Chloroformrückstandes aus Tetrahydrofuran ( $-20^\circ\text{C}$ ) isoliert man (7) als feine farblose Nadeln (40%). Die aus der Stereochemie der Epoxid  $\rightarrow$  Episulfid-Umwandlung folgende *cis*-Stellung der drei Episulfidringe ist durch die  $^1\text{H}$ - [scharfes Signal bei  $\tau = 6.28$  ( $\text{CDCl}_3$ ), 6.90 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )] und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [ $\delta = 35.7$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ )] belegt.

Das thermische Verhalten von (7) ist durch eine hohe Polymerisationsneigung im Festzustand und in Lösung charakterisiert. Im kristallinen Zustand tritt schon bei  $20^\circ\text{C}$  langsam, rasch ab  $100^\circ\text{C}$  Zersetzung unter Verfärbung nach gelb ein.



In sehr verdünnter siedender  $\text{CHCl}_3$ -Lösung ist (7) einige Zeit stabil, beim Erhitzen auf  $100^\circ\text{C}$  zerfällt es unter Freisetzung von Benzol (bis zu 70%). Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Benzolbildung folgt allerdings, daß daran intermolekulare Prozesse beteiligt sind. Im Einklang mit früheren Befunden<sup>[4]</sup> ist demnach in (7) die  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung zu (8) in Lösung nicht erreichbar. Die Schwefeleliminierung mit Trimethylphosphit (in THF) zu Benzol ist bei  $20^\circ\text{C}$  rasch, doch konnten weder das Di- noch das Monosulfid unter mehrfach variierten Bedingungen (z. B. äquimolarer Ansatz;  $20^\circ\text{C}$ ) als Zwischenstufen identifiziert ( $^1\text{H}$ -NMR) werden. Offensichtlich hat die Eliminierung des ersten Schwefelatoms die höchste Aktivierungsschwelle<sup>[6]</sup>.

Die im Thermolyseverlauf dokumentierte Verschiedenheit von Trioxid (1)/Triimin (2) und Trisulfid (7) wird auch im Massenspektrum deutlich: Die Massenspektren (Einlaßtemperatur  $50\text{--}70^\circ\text{C}$ ) bei  $m/e = 174$  ( $\text{M}^+$ ), 141 ( $\text{M}^+ - \text{SH}$ ), 110 ( $\text{M}^+ - 2\text{S}$ ), 78 ( $\text{M}^+ - 3\text{S}$ , 100%), 64 ( $\text{S}_2$ ) charakterisieren ein durch die bevorzugte Abspaltung von Schwefel ausgezeichnetes Zerfallsmuster.

Eingegangen am 6. Dezember 1974 [Z 146a]

[\*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. S. Kagabu  
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität  
78 Freiburg, Albertstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 85, 1107 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 989 (1973); dort frühere Literatur.

[2] H. Prinzbach, R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp u. D. Hunkler, Angew. Chem., im Druck.

[3] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem., im Druck.

[4] In der Modellreihe der überbrückten cis-Monohetero-tris- $\sigma$ -homobenzole (12) isomerisieren die Oxa- und Aza-Derivate ( $140\text{--}160^\circ\text{C}$ ) einheitlich