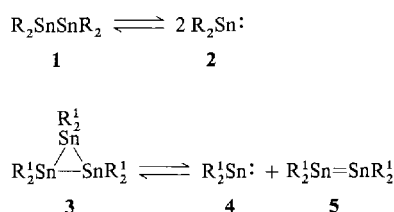


# Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannandiyl, ein Diarylstannylene ohne Donorstabilisierung\*\*

Manfred Weidenbruch\*, Josephin Schlaefke, Annemarie Schäfer, Karl Peters, Hans Georg von Schnering und Heinrich Marsmann

Die Natur der Zinn-Zinn-Bindung in Distannenen (Distannanen) ist bisher nicht zweifelsfrei geklärt. So ist das von Lapert et al. synthetisierte Distannen **1** – die einzige strukturell gesicherte Verbindung dieser Art – im festen Zustand am besten als ein Donor-Acceptor-Addukt zweier Stannylene (Stannandiyle) **2** zu beschreiben (Schema 1). Hierfür sprechen die Zinn-Zinn-Bindungslänge<sup>[1, 2]</sup>, die kaum kürzer als die von Zinn-Zinn-Einfachbindungen ist<sup>[3]</sup>, die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen<sup>[2, 4]</sup>, die <sup>119</sup>Sn-Festkörper-NMR-Daten<sup>[5]</sup> und schließlich der Zerfall von **1** in zwei Stannylene-Moleküle **2** in Lösung<sup>[6]</sup>.

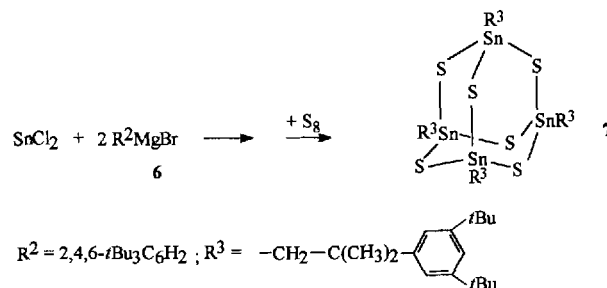


Schema 1. R = (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH; R<sup>1</sup> = 2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

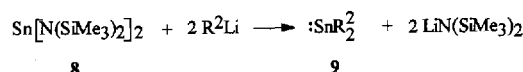
Anders verhält sich das Tetraaryldistannen **5**<sup>[7]</sup>, das nach den <sup>119</sup>Sn-NMR-Daten<sup>[7, 8]</sup> auch in Lösung beständig ist. Abfangreaktionen mit Chalkogenen<sup>[9]</sup> oder Phenylacetylen<sup>[8]</sup> machen zudem das Vorliegen einer Doppelbindung in **5** wahrscheinlich. Gebildet wird **5** zusammen mit dem Stannylene **4** durch Photolyse oder Thermolyse des Cyclotristannans **3**, mit dem es über einen weiten Temperaturbereich im thermischen Gleichgewicht steht<sup>[7]</sup>. Bei Raumtemperatur liegt im festen Zustand allerdings ausschließlich der Dreiring **3** vor<sup>[10]</sup>, so daß bisher keine Röntgenstrukturanalyse von **5** durchgeführt werden konnte.

Die naheliegende Idee, die 2,4,6-Triisopropylphenylgruppen R<sup>1</sup> in **4** oder **5** gegen die deutlich sperrigeren 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylsubstituenten R<sup>2</sup> auszutauschen, um so die Bildung von Cyclotristannanen vom Typ **3** zu erschweren, erwies sich zunächst als nicht möglich. Dazu trugen nicht nur die bereits bekannten Aryl/Alkyl-Isomerisierungen (R<sup>2</sup> → R<sup>3</sup>) der R<sup>2</sup>-Gruppe bei<sup>[11, 12]</sup>, sondern auch Disproportionierungsreaktionen der vermutlich als Intermediate resultierenden Zinn(II)-Verbindungen. Beispielsweise ergab die Umsetzung der Grignard-Verbindung **6** mit Zinn(II)-chlorid – eine Reaktion, die im Falle der entsprechenden 2,4,6-Triisopropylphenylverbindung glatt zu **3**<sup>[8, 9]</sup> geführt hatte, – eine dunkelrote Lösung, aus der nach

Zugabe von Schwefel neben Zinn(IV)-Verbindungen das Zinnsesquisulfid **7** mit umgelagerten Alkylgruppen R<sup>3</sup> isoliert wurde.



Zum Erfolg führte schließlich die Umsetzung des Zinn(II)-amids **8**<sup>[13]</sup> mit 2,4,6-Tri-*tert*-butyllithium<sup>[14]</sup>, aus der dunkelrote, sehr luftempfindliche Kristalle von **9** erhalten wurden. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren machen deutlich, daß



keine Insertion des ungesättigten Zinnatoms in eine der Methyl-CH-Bindungen der *ortho-tert*-Butylsubstituenten stattgefunden hat. Darüber hinaus zeigen die Molmassenbestimmungen (kryoskopisch in Benzol) sowie das Fehlen von <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn, <sup>117</sup>Sn)-Kopplungen im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum das Vorliegen monomerer Stannylene-Moleküle in Lösung an.

Eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[15]</sup> (Abb. 1) sichert die Konstitution von **9** und belegt, daß dieses Stannylene auch im Kristall monomer vorliegt, da die kürzesten Zinn-Zinn-Abstände mit 884 pm außerhalb jeglicher bindenden Wechselwirkung liegen.

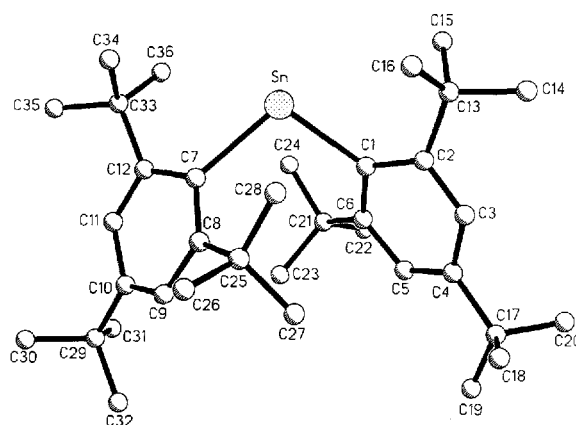


Abb. 1. Molekülstruktur von **9** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Sn–C1 225.5(4), Sn–C7 226.7(4); C1–Sn–C7 103.6(1), C1–C2–C13 122.7(4), C1–C6–C21 124.2(4), C7–C8–C25 123.9(4), C7–C12–C33 122.7(3).

Während die Zinn-Kohlenstoff-Bindungslängen denen in **2**<sup>[6]</sup> entsprechen, ist der C–Sn–C-Winkel wohl infolge des größeren Raumanspruchs der R<sup>2</sup>-Gruppen um ca. 8° aufgeweitet. Die beiden Phenylringe sind um jeweils 54° aus der C1–Sn–C7-Ebene gedreht. Sie bilden ihrerseits einen Winkel von ca. 30° gegeneinander und ermöglichen so die optimale Ausrichtung der sperrigen *ortho-tert*-Butylgruppen. Agostische Wechselwirkungen

[\*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dipl.-Chem. J. Schlaefke, Dr. A. Schäfer  
Fachbereich Chemie der Universität  
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-26111 Oldenburg  
Telefax: Int. + 441/798-3329

Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart  
Prof. Dr. H. Marsmann  
Fachbereich Chemie der Universität-Gesamthochschule Paderborn

[\*\*] Verbindungen des Germaniums und Zinns, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 12. Mitteilung: M. Weidenbruch, A. Ritschl, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 437, C25.

zwischen dem Zinnatom und benachbarten Methyl-CH-Bindungen wurden nicht beobachtet, da alle vier *ortho-tert*-Butylgruppen vom Zinnatom wegweisen. Das Kohlenstoffatom C24 kommt dem Zinnatom zwar bis auf 312 pm nahe, ein Abstand, der für Wechselwirkungen zwischen der CH-Bindung und dem ungesättigten Zinnatom jedoch zu lang sein dürfte.

Die Verbindung **9** ist das erste Diarylstannylene, das ohne intramolekulare Donorstabilisierung auskommt<sup>[16]</sup>. Das einzige bisher strukturell charakterisierte Diarylstannylene, [2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Sn: **10**, verdankt seine Stabilität wahrscheinlich den engen Kontakten zwischen den Fluoratomaten der *ortho*-CF<sub>3</sub>-Gruppen und dem niedervalenten Zinnatom<sup>[17]</sup>. Kürzlich wurde über R<sup>1</sup>R<sup>4</sup>Sn: **11**, R<sup>4</sup> = 2,4,6-[(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH]<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, berichtet, dessen Substituenten einen ähnlichen Raumanspruch wie die von **9** aufweisen<sup>[18]</sup>. Eine Isolierung von **11** gelang bisher nicht.

Offensichtlich verhindern die sperrigen *ortho-tert*-Butylgruppen in **9** nicht nur die Cyclotristannanbildung, sondern destabilisieren auch ein mögliches Distannen. Ungewöhnlich ist das <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum von **9**, das bei Raumtemperatur statt des erwarteten Singulets zwei Signale bei  $\delta$  = 961 und 1105 im Intensitätsverhältnis von etwa 4:1 zeigt, die bei 50 °C in ein einziges Signal bei  $\delta$  = 980 übergehen, das auch nach dem Abkühlen erhalten bleibt. Die naheliegende Vermutung, daß in Lösung eine teilweise Isomerisierung von **9** in das sterisch weniger überladene Stannylene R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>Sn: **12** eintritt, wird nicht nur durch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gestützt, in dem bei  $\delta$  = 62.5 eindeutig eine CH<sub>2</sub>-Gruppe nachweisbar ist, sondern auch durch Abfangreaktionen belegt, aus denen bisher ausschließlich Produkte mit einer Aryl/Alkyl-isomerenisierten Gruppe R<sup>3</sup> isolierbar waren.

Interessant ist die Lage beider Signale, die sich deutlich von der des Signals in Molekül **2**<sup>[5]</sup>, in einer strukturverwandten Verbindung, in der die beiden CH-Wasserstoffatome von **2** gegen eine Ethylenbrücke ersetzt sind<sup>[19]</sup>, und in **11**<sup>[18]</sup> abhebt, die drastisch entschirmte Zinnkerne mit Werten oberhalb von  $\delta$  = 2200 aufweisen. Die beobachteten Verschiebungen von **9** und **12** liegen eher in einem Bereich, der für heterosubstituierte Stannylene<sup>[20]</sup>, beispielsweise **8**<sup>[21]</sup>, oder auch für **10**<sup>[17]</sup> typisch ist. Während diese Stannylene ihren Elektronenmangel durch Wechselwirkungen freier Elektronenpaare mit dem unbesetzten 5p $\pi$ -Orbital des Zinnatoms mindern, ist der Grund für die ähnliche Abschirmung der Zinnkerne in **9** und **12** derzeit noch offen.

### Experimentelles

**9**: Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wird zu einer Lösung von 10.0 g (23 mmol) **8** in 40 mL Toluol langsam eine Lösung von 14.7 g (46 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyllithium in 70 mL Toluol getropft und die dunkelrote Mischung ca. 3 h gerührt. Nach Einengen der Lösung auf 80 mL und Abkühlung auf -30 °C resultieren 9.0 g (64 % Ausbeute) dunkelrote rechteckige Kristalle von **9**; Schmp. 125–130 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.16, 1.26, 1.33, 1.34, 1.38 (jeweils s, 9H), 1.68 (s, 6H), 7.41 (s, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.57, 7.576; <sup>13</sup>C-NMR (75.44 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 31.54, 31.64, 31.77, 31.86, 32.90, 33.23, 34.75, 35.09, 35.14, 38.80, 40.09, 62.50, 119.68, 120.02, 122.20, 125.65, 128.87, 129.28, 148.13, 150.34, 150.47, 150.93, 156.70; <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (112.22 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, Me<sub>4</sub>Sn):  $\delta$  = 950.6, 1120.1 (270 K); 960.8, 1105.0 (293 K); 980.4 (323 K); UV/VIS (*n*-Pentan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 476 nm.

Eingegangen am 6. April,  
veränderte Fassung am 4. Juni 1994 [Z 6826]

- [1] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261.
- [2] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387.
- [3] A. Haaland, A. Hammel, H. Thomassen, H. V. Volden, H. B. Singh, P. K. Khanna, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 1143.
- [4] a) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5303; b) A. Savin, A. D. Becker, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 409; c) H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3667, zit. Lit.

- [5] K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7236.
- [6] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2228; T. Fjeldberg, A. Haaland, M. F. Lappert, B. E. R. Schilling, R. Seip, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1407.
- [7] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6390.
- [8] M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Kilian, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 563.
- [9] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 873, 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 834, 962.
- [10] F. J. Brady, C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. A. Convery, M. M. Devereux, G. A. Lawless, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 199.
- [11] M. Weidenbruch, K. Schäfers, S. Pohl, W. Saak, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 346, 171.
- [12] J. Frey, D. A. Nugiel, Z. Rappoport, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 466.
- [13] M. J. S. Gyane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2004.
- [14] M. Weidenbruch, K. Kramer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 159.
- [15] Röntgenstrukturanalyse von **9**: C<sub>36</sub>H<sub>58</sub>Sn, *M<sub>r</sub>* = 609.57, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, *a* = 1767.3(4), *b* = 1915.2(4), *c* = 2059.6(5) pm, *V* = 6971(3) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 8,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.161 g cm<sup>-3</sup>, Mo $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $2\theta_{\text{max}}$  = 55°, Wyckoff-Scan, 8730 unabhängige Reflexe, 5738 beobachtete unabhängige Reflexe (*F* > 3 $\sigma$ (*F*)), *F<sub>o</sub>*/*F<sub>c</sub>*-Parameter-Verhältnis = 17.2. Lösung mit Direktem Verfahren und Verfeinerung mit dem Siemens-SHELXTL-Plus-Programmsystem, *R* = 0.050, *R<sub>w</sub>* = 0.046. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400727 angefordert werden.
- [16] Die Existenz von (unreinem) **9** wurde aufgrund des Mößbauer-Spektrums vermutet: M. P. Bigwood, P. J. Corvan, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7643.
- [17] H. Grützmacher, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 23. Eine zweite Kristallform von **10** mit schwacher Zinn-Zinn-Wechselwirkung beschreiben: U. Lay, H. Pritzkow, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 260.
- [18] N. Tokitoh, M. Saito, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2065.
- [19] M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7785.
- [20] M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* **1982**, 104, 1.
- [21] B. Wrackmeyer, *J. Magn. Res.* **1985**, 61, 536.

## Eine multiple Fünfring-selektive Williamson-Reaktion als Schlüsselschritt zum stereoselektiven Aufbau 2,5-verknüpfter Oligo(tetrahydrofurane)\*\*

Holger Wagner und Ulrich Koert\*

2,5-Verknüpfte Oligo(tetrahydrofurane) sind wichtige Bausteine natürlich vorkommender und nichtnatürlicher Polyether. Dimere Tetrahydrofurane vom Typ **12** und **15** (siehe Schema 3) finden sich als Teilstrukturen in der Naturstoffklasse der Annoninverbindungen<sup>[1]</sup>. Nichtnatürliche Oligo(tetrahydrofurane) vom Typ **8** (siehe Schema 2) sind als potentielle Bausteine einer Ionenkanal-aktiven Polyetherhelix von Interesse<sup>[2]</sup>.

Bei der stereoselektiven Synthese von 2,5-verknüpften Tetrahydrofuranen fand bisher die säurekatalysierte, intramolekulare Öffnung eines Epoxids **1** unter Bildung eines Tetrahydrofurans **2** vielfache Anwendung<sup>[3]</sup> (Schema 1). Als alternativer

[\*] Dr. U. Koert, Dipl.-Chem. H. Wagner  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-35043 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/288-917

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Den Firmen Wacker AG und BASF AG danken wir für Chemikalienspenden.