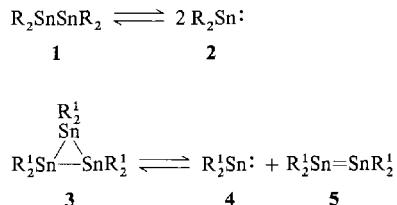


## Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)stannanyl, ein Diarylstannylen ohne Donorstabilisierung\*\*

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

Die Natur der Zinn-Zinn-Bindung in Distannenen (Distannethenen) ist bisher nicht zweifelsfrei geklärt. So ist das von LapPERT et al. synthetisierte Distannen **1** – die einzige strukturell gesicherte Verbindung dieser Art – im festen Zustand am besten als ein Donor-Acceptor-Addukt zweier Stannylen (Stannan-diyole) **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  $^{119}\text{Sn}$ -Festkörper-NMR-Daten<sup>[5]</sup> und schließlich der Zerfall von **1** in zwei Stannylen-Moleküle **2** in Lösung<sup>[6]</sup>.



Schema 1.  $R = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ ;  $R^1 = 2,4,6-i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ .

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. Absangreaktionen 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 Stannylen **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  $R^1$  in **4** oder **5** gegen die deutlich sperrigeren 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-phenylsubstituenten  $R^2$  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 ( $R^2 \rightarrow R^3$ ) der  $R^2$ -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

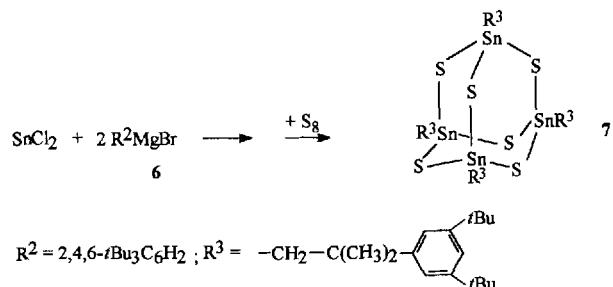
[\*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dipl.-Chem. J. Schlaefke, Dr. A. Schäfer  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-26111 Oldenburg  
 Telefax: Int. + 441/798-3329

Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnettering  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart

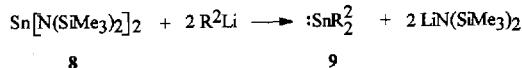
Prof. Dr. H. Marsmann  
Fachbereich Chemie der Universität-Gesamthochschule Paderborn

[\*\*] Verbindungen des Germaniums und Zircons, 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

Zugabe von Schwefel neben Zinn(IV)-Verbindungen das Zinn-sesquisulfid 7 mit umgelagerten Alkylgruppen  $R^3$  isoliert wurde.



Zum Erfolg führte schließlich die Umsetzung des Zinn(II)-amids **8**<sup>[13]</sup> mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyllithium<sup>[14]</sup>, aus der dunkelrote, sehr lufempfindliche 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  ${}^1J({}^{119}\text{Sn}, {}^{117}\text{Sn})$ -Kopplungen im  ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum das Vorliegen monomerer Stannylen-Moleküle in Lösung an.

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

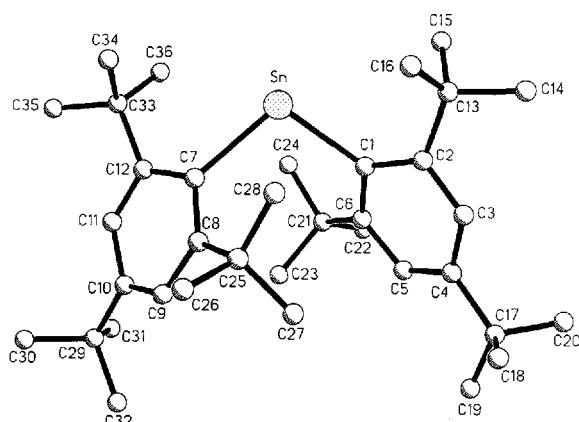


Abb. 1. Molekülstruktur von **9** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungsängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Sn-C1 225.5(4), Sn-C7 226.7(4); C1-Sn-C7 103.6(1), C1-C2-C13 122.7(4), C1-C6-C21 124.2(4), C7-C8-C25 123.9(4), C7-C12-C33 122.7(3).

Während die Zinn-Kohlenstoff-Bindungslängen denen in **2<sup>61</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

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 Diarylstannylen, das ohne intramolekulare Donorstabilisierung auskommt<sup>[16]</sup>. Das einzige bisher strukturell charakterisierte Diarylstannylen, [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 Fluoratomen 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 Stannylen 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 Afsangreaktionen belegt, aus denen bisher ausschließlich Produkte mit einer Aryl/Alkyl-isomeren 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<sub>3</sub>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 (jewels s, 9 H), 1.68 (s, 6 H), 7.41 (s, 1 H), 7.44 (s, 1 H), 7.46 (s, 1 H), 7.57, 7.576; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-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>2</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, I. 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 Schnerring, *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,  $M_r$  = 609.57, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*,  $a$  = 1767.3(4),  $b$  = 1915.2(4),  $c$  = 2059.6(5) pm,  $V$  = 6971(3)  $\times$  10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.161 g cm<sup>-3</sup>, Mo<sub>K</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator,  $2\theta_{\text{max}}$  = 55°, Wyckoff-Scan, 8730 unabhängige Reflexe, 5738 beobachtete unabhängige Reflexe ( $F > 3\sigma(F)$ ),  $F_{\text{w}}$ /Parameter-Verhältnis = 17.2. Lösung mit Direktem Verfahren und Verfeinerung mit dem Siemens-SHELXTL-Plus-Programmsystem,  $R$  = 0.050,  $R_{\text{w}}$  = 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. Tokito, 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.

- 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, I. 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 Schnerring, *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,  $M_r$  = 609.57, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*,  $a$  = 1767.3(4),  $b$  = 1915.2(4),  $c$  = 2059.6(5) pm,  $V$  = 6971(3)  $\times$  10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.161 g cm<sup>-3</sup>, Mo<sub>K</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator,  $2\theta_{\text{max}}$  = 55°, Wyckoff-Scan, 8730 unabhängige Reflexe, 5738 beobachtete unabhängige Reflexe ( $F > 3\sigma(F)$ ),  $F_{\text{w}}$ /Parameter-Verhältnis = 17.2. Lösung mit Direktem Verfahren und Verfeinerung mit dem Siemens-SHELXTL-Plus-Programmsystem,  $R$  = 0.050,  $R_{\text{w}}$  = 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. Tokito, 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(tetrahydrofuran)

Holger Wagner und Ulrich Koert\*

2,5-Verknüpfte Oligo(tetrahydrofuran) sind wichtige Bestandteile natürlich vorkommender und nichtnatürlicher Polyether. Dimere Tetrahydrofuran vom Typ **12** und **15** (siehe Schema 3) finden sich als Teilstrukturen in der Naturstoffklasse der Annoninverbindungen<sup>[1]</sup>. Nichtnatürliche Oligo(tetrahydrofuran) 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.