

Neues aus der Chemie der Organozinn-Verbindungen

VON PRIV.-DOZ. DR. W. P. NEUMANN [*]

CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT GIESSEN

NACH ARBEITEN GEMEINSAM MIT G. BURKHARDT, E. HEYMANN, F. KLEINER, K. KÖNIG,
H. NIERMANN, J. PEDAIN, R. SCHICK, R. SOMMER UND H. WELLER

Es wird über neue präparative Möglichkeiten auf dem Gebiet der Organozinn-Verbindungen berichtet. Die Verwendung von Aluminiumalkylen bedeutet einen Fortschritt bei der Herstellung von Zinntetraalkylen, Alkylzinn-halogeniden und -hydriden. Die Organozinn-hydride eröffnen neue Wege zur Darstellung von monomeren und polymeren Organozinn-Verbindungen. Diäthylzinn und Diphenylzinn, die durch katalytische Wasserstoffabspaltung aus den entsprechenden Dialkylzinn-dihydriden entstehen, sind ringförmig gebaut. Ein Überblick über die Literatur seit 1959 wird gegeben.

1. Einleitung

Die Chemie der Organozinn-Verbindungen hat in den letzten acht Jahren – wie die gesamte metallorganische Chemie – einen großen Aufschwung genommen. Neue Methoden zur Synthese von Organozinn-Verbindungen wurden entwickelt. Man kann jetzt Zinnalkyle mit fast beliebigen Substituenten an nahezu jeder Stelle des Moleküls herstellen. Diese Arbeit behandelt neue Ergebnisse seit 1959. Für die ältere Literatur sei auf zwei Zusammenfassungen verwiesen [1,2].

Die Entwicklung wird teilweise durch ein starkes industrielles Interesse vorangetrieben. Organozinnverbindungen dienen zur Stabilisierung von halogenhaltigen Kunststoffen und Polyamiden [3], als Biozide [4] zur Konservierung von Holz, Anstrichstoffen und Leder, bei der Papierherstellung und im Pflanzenschutz [5] und zur Vermeidung von Unterwasserbewuchs an Schiffen [6]. Zinnalkyle werden ferner als Aktivatoren und Polymerisationskatalysatoren erprobt [6].

[*] Nach Vorträgen in Frankfurt/M., Gießen, Darmstadt, Clausthal-Zellerfeld, Leverkusen, Aachen, München, Mülheim/Ruhr, Köln und einem Colloquium in Utrecht.

[1] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten u. J. G. Noltes, *Angew. Chem.* 70, 298 (1958).

[2] R. K. Ingham, S. D. Rosenberg u. H. Gilman, *Chem. Reviews* 60, 459 (1960).

[3] Franz. Pat. 1253028 (31. März 1960), Union Carbide Corp., Erf. C. F. Horn u. H. Vineyard.

[4] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten, J. C. van Egmond u. J. G. Noltes, *Chimia* 16, 36 (1962), dort weitere Literatur.

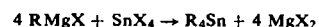
[5] R. J. Zedler, *Zinn u. seine Verwend.* 53, 7 (1961).

[6] W. A. Johnson, *Zinn u. seine Verwend.* 54, 5 (1962).

Organozinnverbindungen mit kleinen Alkylresten können toxische Wirkungen haben [7-9]. Es sei daher auf die Notwendigkeit eines sehr sauberen und verantwortungsbewußten Arbeitens mit Zinnalkylen hingewiesen.

2. Darstellung von Zinn-tetraalkylen

Zinn-tetraalkyle haben besondere Bedeutung als Zwischenprodukte. Sie werden bisher fast ausschließlich nach zwei Methoden gewonnen [1,2]; durch Grignard-synthese (X = Halogen):



oder durch Einwirkung von Zinnlegierungen auf Alkylhalogenide:



In beiden Fällen sind Abwandlungen, z. B. die Synthese mit Lithium-alkylen und die Verwendung von anderen

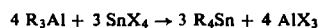
[7] H. B. Stoner, J. M. Barnes u. J. I. Duff, *Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy* 10, 16 (1955).

[8] J. M. Barnes u. H. B. Stoner, *Pharmacol. Rev.* 11, 211 (1959), dort weitere Literatur.

[9] G. Tauberger u. O. R. Klimmer, *Arch. exp. Pathol. u. Pharmacol.* 242, 370 (1961).

Hilfsstoffen bekannt [10,11]. Beide Wege führen aber nicht zu reinen Zinntetraalkylen. Auch mit einem erheblichen Überschuß der relativ kostspieligen Alkylierungsmittel erhält man meist niedriger alkylierte Beimengungen R_3SnX und R_2SnX_2 . Ihre Abtrennung kann Schwierigkeiten machen [12].

Aluminiumalkyle wurden durch die Arbeiten von K. Ziegler und Mitarbeitern [13] leicht zugänglich. Es interessiert, ob sie an Stelle der oben genannten Alkylierungsmittel zur Gewinnung von Zinnalkylen, etwa nach



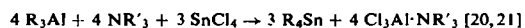
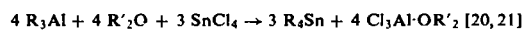
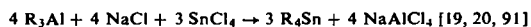
dienen können [14]. Zuerst haben L. I. Sacharkin und O. J. Ochlobystin [15] über solche Reaktionen berichtet. Die Ergebnisse, auch von anderen Arbeitsgruppen [16–18], waren wenig befriedigend: Ein Teil der Alkylgruppen blieb stets am Aluminium und man erhielt mehrere Alkylierungsstufen des Zinns nebeneinander. Etwas aussichtsreicher erschien die Gewinnung von Tri- und Dialkylzinn-halogeniden auf diesem Wege, doch erhielt man auch hier nur Gleichgewichtsgemische [4,15–17].

Setzt man z. B. Aluminium-triäthyl und Zinntetrachlorid im Molverhältnis 4:3 um, so findet man nach Einstellung des Gleichgewichtes noch 30 % der Äthylgruppen am Aluminium (Äthan-Entwicklung bei der Alkoholyse). Das Zinn liegt zu 8 % als $SnCl_4$, zu 8 % als Diäthylzinn-dichlorid, zu 74 % als Triäthylzinnchlorid und nur zu 10 % als Tetraäthylzinn vor [18,21].

R. Köster [14] erhielt bei dieser Reaktion die neuartigen Komplexe $(C_2H_5)_3SnCl \cdot AlCl_3$ und $(C_2H_5)_2SnCl_2 \cdot AlCl_3$, die offenbar die weitere Alkylierung am Zinn verhindern. Diese Komplexe sind gut kristallisiert. Weitere Verbindungen dieser Klasse wurden bekannt und untersucht [23]. Ihre Leitfähigkeiten in organischen Lösungsmitteln sind gut bis sehr gut. Da beim erstgenannten Typ die Teilchengewichte in Lösung über 3000 ansteigen, liegen keine einfachen Ionen R_3Sn^+ und $AlCl_4^-$ vor, sondern Ketten, anscheinend mit einer Pentakoordination am Zinn [23]. Diese wurde jetzt auch bei anderen Trialkylzinn-Verbindungen bekannt (siehe Kapitel 4).

Zinntetraalkyle lassen sich überraschend einfach darstellen, wenn man das als Endprodukt erwartete Alu-

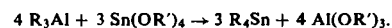
minium-halogenid mit einem starken Komplexbildner abfängt. Die Umsetzung verläuft ohne nennenswerten Überschuß an Aluminiumalkylen unter quantitativer Bildung des Zinnalkyls. Als Komplexbildner kommen in erster Linie Alkalihalogenide, Äther oder tertiäre Amine in Frage:



Ansätze zur technischen Verwertung dieser Reaktionen sind vielversprechend. Auch Natriumfluorid wird als Komplexbildner genannt [22], sowie $NaAlR_4$ als Alkylierungsmittel [22a].

Die Ausbeuten sind ausgezeichnet. Alkylreste können z. B. Äthyl, n-Butyl, i-Butyl und n-Octyl [19–21] oder auch Phenyl [23a] sein. Leichter flüchtige Zinnalkyle werden im Vakuum abdestilliert. Bei den Äther-Komplexen trennen sich die Reaktionsgemische meist (abhängig vom Alkylrest) weitgehend oder vollständig in zwei Phasen; den schweren $AlCl_3$ -Komplex läßt man ablaufen. Nur in seltenen Fällen muß dieser hydrolysiert werden [20, 21]. Die Zinntetraalkyle sind rein.

Zur Alkylierung von Zinnalkoholaten werden Grignardverbindungen [24] oder Aluminiumalkyle [20] verwendet:



Da die Aluminiumalkoholate sehr stark assoziiert sind, kann man hier ohne Zusatz von Komplexbildnern arbeiten.

An ringförmigen Zinntetraalkylen sind nach den Derivaten des Stanna-cyclohexans [25] jetzt Derivate des Stanna-cycloheptans [26] und des Stanna-cyclopentadiens [27, 28] bekannt geworden.

Die Zinn-Kohlenstoffbindung in Zinntetraalkylen ist sehr beständig. Untersucht wurde ihre Spaltung durch Brom [25, 29, 29a, 30], Bromsuccinimid [30a], Alkylhalogenide und

[10] C. R. Dillard et al., J. Amer. chem. Soc. 80, 3607 (1958).

[11] Belg. Pat. 600465 (22. Febr. 1961), Dtsch. Advance Prod., Erf. J. Hechenbleikner u. K. R. Molt; Brit. Pat. 854776 (12. Aug. 1959), Ass. Lead Manuf., Erf. F. B. Lewis; Brit. Pat. 813479 (26. Nov. 1957), Metal and Thermit Corp., Erf. S. D. Rosenberg und A. J. Gibbons; Brit. Pat. 825039 (4. Mai 1956), Metal and Thermit Corp., Erf. H. E. Ramsden; Franz. Pat. 1246453 (5. Jan. 1960), Ethyl Corp., Erf. G. C. Robinson; I. Katsumara, J. Chem. Soc. Japan 83, 724 (1962).

[12] Z. B. US.-Pat. 2718522 (2. Sept. 1955) u. DAS 1045402 (30. Nov. 1956), Metal and Thermit Corp., Erf. C. R. Gloskey; Belg. Pat. 607414 (22. Aug. 1961), Metal and Thermit Corp., Erf. J. E. Santo.

[13] K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Lehmkuhl, W. Pfohl u. K. Zosel, Angew. Chem. 67, 424 (1955); Liebigs Ann. Chem. 629, 1 (1960).

[14] Z. B. R. Köster, persönliche Mitteilung. Siehe auch H. Zeiss: Organometallic Chemistry. Reinhold Publ. Corp., New York 1960, S. 247.

[15] L. I. Sacharkin u. O. J. Ochlobystin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 116, 236 (1957); Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 1942.

[16] W. K. Johnson, J. org. Chemistry 25, 2253 (1960).

[17] J. C. van Egmond, M. J. Janssen, J. G. A. Luijten, G. J. M. van der Kerk u. G. M. van der Want, J. appl. Chem. 12, 17 (1962).

[18] W. P. Neumann, unveröffentlicht.

[19] DAS 1048275 (14. Juli 1956), Kali-Chemie AG., Erf. H. Jenkner u. H. W. Schmidt.

[20] W. P. Neumann, Liebigs Ann. Chem. 653, 157 (1962).

[21] Belg. Pat. 590209 u. 590210 (27. April 1960), K. Ziegler, Erf. W. P. Neumann.

[22] DAS 1054454 (17. Jan. 1958), Badische Anilin- u. Soda-fabrik, Erf. H. Müller.

[22a] Franz. Pat. 1270914 (14. Okt. 1960), Kali-Chemie AG., Erf. H. Jenkner.

[23] W. P. Neumann u. R. Schick, unveröffentlicht. R. Schick, Diplomarbeit, Universität Gießen, 1962.

[23a] D. Wittenberg, Liebigs Ann. Chem. 654, 23 (1962); DAS 1124947 (10. Dez. 1960), Badische Anilin- u. Soda-fabrik, Erf. D. Wittenberg.

[24] J. Cl. Maire, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 249, 1359 (1959).

[25] E. Krause u. A. v. Grosse: Die Chemie der metallorganischen Verbindungen. Borntraeger, Berlin 1937; siehe auch G. Grüttnner, E. Krause u. M. Wiernik, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1413 (1915); 50, 1549 (1917); R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 654, 20 (1962).

[26] H. G. Kuivila u. O. F. Beumel jr., J. Amer. chem. Soc. 80, 3250 (1958).

[27] F. C. Leavitt, T. A. Manuel u. F. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 81, 3163 (1959); E. H. Braye, W. Hübel u. J. Caplier, ibid. 83, 4406 (1961).

[28] R. Gelius, Angew. Chem. 72, 322 (1960).

[29] S. D. Rosenberg, E. Debreczeni u. E. L. Weinberg, J. Amer. chem. Soc. 81, 972 (1959).

[29a] Z. M. Manulkin, J. allg. Chem. (russ.) 14, 1047 (1944).

[30] G. J. M. van der Kerk u. J. G. Noltes, J. appl. Chem. 9, 179 (1959).

[30a] E. J. Kupschik u. T. Lanigan, J. org. Chemistry 27, 3661 (1962).

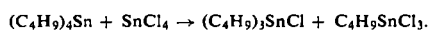
UV-Bestrahlung [30b], Peroxyde [30c], zahlreiche Salze [30d], Schwefel [30e], Säuren mit Dissoziationskonstanten von 10^{-1} bis 10^{-10} [31], die Beständigkeit der Tetraphenyl-Derivate [32] sowie die Bildung und Beständigkeit von Zinn-tetraalkylen mit stark raumfüllenden aromatischen Gruppen [33].

3. Darstellung von Organozinn-halogeniden

Die Organozinn-halogenide R_3SnX , R_2SnX_2 und $RSnX_3$ werden bisher fast ausschließlich nach *Kozeschkow* [34] durch Komproportionierung oberhalb $180^\circ C$ dargestellt:

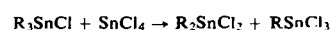


Während die ersten beiden Umsetzungen bei aromatischen und aliphatischen Zinnalkylen mit sehr guten Ausbeuten verlaufen [2, 34–36], blieb die dritte Reaktion bisher auf die aromatische Reihe [34, 36] und auf Vinylverbindungen [37] beschränkt. Aliphatische Alkylzinn-trihalogenide werden im allgemeinen über die Alkylstannonsäuren gewonnen [2]. Eine bessere Darstellung ermöglicht folgende Reaktion, die bereits bei 0 bis $20^\circ C$ verläuft [38]:



Diese Reaktion ist kein Einzelfall, sondern die erste Stufe bei allen Komproportionierungen nach *Kozeschkow* [39]. Bei der hohen Temperatur wird sie aber so rasch durchlaufen, daß das Alkylzinn-trichlorid bisher der Beobachtung entging. Bei der Synthese von Diäthylzinn-dichlorid aus äquimolaren Mengen Tetraäthylzinn und Zinntetrachlorid läßt sich die Bildung der Zwischenstufe gaschromatographisch verfolgen (Abb. 1).

Die Umsetzung zum Äthylzinn-trichlorid und Triäthylzinnchlorid ist sofort nach dem Durchmischen beendet, dann erst bildet sich langsam Diäthylzinn-dichlorid. Auch aus Trialkylzinn-chlorid und Zinntetrachlorid entsteht das Trihalogenid [39]:



[30b] G. A. Rasuwaw, N. S. Wjasankin, E. N. Gladysew u. J. A. Borodawko, J. allg. Chem. (russ.) 32, 2154 (1962).

[30c] G. A. Rasuwaw, N. S. Wjasankin u. O. S. Dyatschkiwskaja, J. allg. Chem. (russ.) 32, 2161 (1962).

[30d] H. H. Anderson, Inorg. Chemistry 1, 647 (1962).

[30e] M. Schmidt, H.-J. Dersin u. H. Schumann, Chem. Ber. 95, 1428 (1962).

[31] R. Sasin u. G. S. Sasin, J. org. Chemistry 20, 770 (1955); G. S. Sasin, A. L. Borror u. R. Sasin, ibid. 23, 1366 (1958).

[32] L. M. Nasarowa, J. allg. Chem. (russ.) 31, 1119 (1961).

[33] G. Bähr u. R. Gelius, Chem. Ber. 91, 812, 818 (1958).

[34] K. A. Kozeschkow, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 996 (1929); 66, 1661 (1933).

[35] DAS 1100630 (1. Okt. 1959), Farbwerke Hoechst A.-G., Erf. E. Reindl u. H. Gelbert.

[36] H. Zimmer u. H. W. Sparmann, Chem. Ber. 87, 645 (1954); H. Gilman u. L. A. Gist jr., J. org. Chemistry 22, 368 (1957).

[37] D. Seyferth u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 79, 515 (1957); S. D. Rosenberg u. A. J. Gibbons jr., ibid. 79, 2138 (1957).

[38] Brit. Pat. 739883 (2. Nov. 1955), Metal and Thermit Corp.

[39] W. P. Neumann u. G. Burkhardt, Liebigs Ann. Chem. (1963), im Druck; G. Burkhardt, Diplomarbeit, Universität Gießen, 1961.

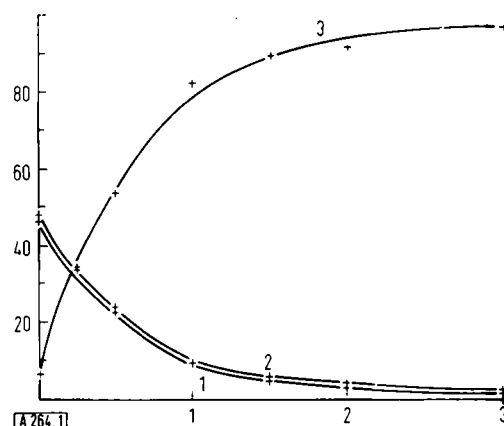
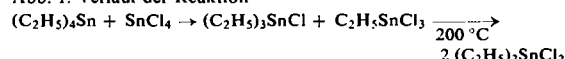


Abb. 1. Verlauf der Reaktion



Kurve 1: Konzentration von $(C_2H_5)_3SnCl$

Kurve 2: Konzentration von $C_2H_5SnCl_3$

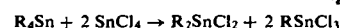
Kurve 3: Konzentration von $(C_2H_5)_2SnCl_2$

Die Konzentrationen wurden gaschromatographisch ermittelt [39].

Ordinate: Konzentration [Mol-%]

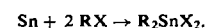
Abszisse: Zeit [Std.]

Kombiniert man beide Umsetzungen, so erhält man in einer Stufe nach



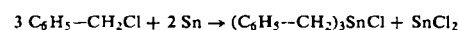
zwei Drittel des eingesetzten Zinns als Alkylzinn-trihalogenid und ein Drittel als leicht abtrennbares Diäthylzinn-dichlorid. Ein Überschuß an $SnCl_4$ bleibt unverändert.

Eine andere Möglichkeit zur Synthese von Alkylzinn-halogeniden besteht in der Einwirkung von Zinn auf Alkylhalogenide:



Lange Zeit war diese beim Silicium so ergiebige Reaktion beim Zinn auf die Methylverbindung beschränkt [40, 41]. Seit kurzem kann man aber recht gut auch solche Alkylhalogenide mit Zinn umsetzen, deren Halogen besonders beweglich ist und deren Alkylrest nicht unter HCl-Abspaltung ein Olefin bilden kann.

Diallylzinn-dibromid entsteht so aus Zinnpulver und Allylbromid in siedendem Toluol mit 82 % Ausbeute, wenn man als Katalysator $HgCl_2$ und Pyridin (oder andere Basen) zugeht [42]. Auch mit Crotylbromid gelang die Umsetzung. In siedendem Toluol konnte Dibenzylzinn-dichlorid mit 88 % Ausbeute und in siedendem Wasser oder Butanol Tribenzylzinn-chlorid sogar mit 94 % Ausbeute hergestellt werden [43]:



Ähnlich verhalten sich einige substituierte Benzylchloride [44] und andere Alkylhalogenide [45]. Cuminylochlorid reagiert bereits bei Zimmertemperatur mit Zinnstaub, wobei neben-

[40] DAS 1046052 (27. Aug. 1953), Metal and Thermit Corp., Erf. E. L. Weinberg u. E. G. Rochow.

[41] DAS 1050336 (22. Febr. 1958), Th. Goldschmidt A.-G., Erf. R. Irmscher, W. Knöpke u. H. Kunze.

[42] K. Sisido u. Y. Takeda, J. org. Chemistry 26, 2301 (1961).

[43] K. Sisido, Y. Takeda u. Z. Kinugawa, J. Amer. chem. Soc. 83, 538 (1961).

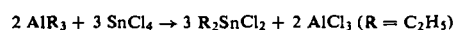
[44] DAS 1069626 (2. Okt. 1958), DAS 1119863 (25. März 1960), Deutsche Advance Prod. GmbH., Erf. A. Hartmann u. D. Pirck.

[45] Russ. Pat. 137519 (24. Aug. 1960), Erf. L. W. Laine et al.; H. Matsudo, H. Taiguki u. S. Matsudo, J. chem. Soc. Japan 35, 208 (1962), ibid. ind. chem. Sect. 64, 541 (1961).

einander R_2SnCl_2 und R_3SnCl entstehen [46]. Unter γ -Bestrahlung läßt sich auch das n-Butylbromid zu Dibutylzinn-dibromid umsetzen [47]. Aus Dialkylzinn-dichlorid und Alkylchlorid entsteht in Gegenwart von Aluminiumchlorid das Trialkylzinn-chlorid [48]. Methylzinn-chloride bilden sich auch aus Zinn-II-oxyd und Methylchlorid bei 250–350 °C [48a].

Schließlich kann man auch Zinntetrahalogenide, insbesondere das Chlorid, partiell alkylieren, z. B. mit Aluminiumalkylen [16,49]. Van der Kerk et al. studierten die Bildung von Isobutylzinnchloriden, allerdings in einem niedrigsiedenden halogen-haltigen Lösungsmittel, und diskutieren den Begriff „Alkylierungspotential“ [4,17].

Man muß jedoch hier wie bei der Darstellung von Zinntetraalkylen wegen der Komplexbildung zwischen Zinn- und Aluminium-Derivaten mit einem unvollständigen Reaktionsablauf rechnen [18,20,21]. Setzt man äquimolare Mengen Triäthylaluminium und Zinntetrachlorid um, so stellt sich ein Gleichgewicht ein: 25 % der Äthylgruppen sind noch am Aluminium gebunden, 1,5 % des Zinns liegen als Tetraäthylverbindung vor, 25 % als Diäthylzinn-dichlorid, 17,5 % unverändert als $SnCl_4$ und nur 56 % als Triäthylzinn-chlorid. Auch die Umsetzung



verläuft keineswegs glatt. Vielmehr bleiben 7 % der Äthylgruppen am Aluminium, 26 % des Zinns liegen unverändert als $SnCl_4$ vor, 38 % als Triäthylzinn-chlorid und nur 36 % als Diäthylzinn-dichlorid [18,21].

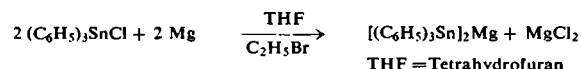
Die Alkylierung des Zinntetrahalogenids verläuft weit einheitlicher, wenn man die bereits erwähnten Komplexbildner für Aluminium-trichlorid zusetzt. Äthylgruppen am Aluminium sind dann nicht mehr vorhanden, und das Alkylzinnchlorid kann in guter Ausbeute isoliert werden. Durch partielle Alkylierung von Zinntetrachlorid konnten analog zahlreiche Alkylzinnhalogenide der Reihen R_3SnX und R_2SnX_2 ($X = \text{Chlor, Brom, Jod}$) in einer Stufe dargestellt werden [20,21,23a,50]. Statt der Aluminium-trialkyle sind auch andere Organoaluminium-Verbindungen verwendbar, vor allem die Alkylaluminium-halogenide. Zur Gewinnung von Alkylzinn-trihalogeniden eignen sich anscheinend die Dialkylaluminium-alkoxyde [20,21].

4. Synthesen mit Organozinn-halogeniden

Fast alle wichtigen zinnorganischen Verbindungen werden heute aus den Halogeniden gewonnen [1,2]. Besonders sind hier Zinnalkyle zu nennen, die am Alkylrest funktionelle Gruppen tragen. Diese Verbindungen las-

sen sich allerdings auch aus Organozinnhydriden gewinnen (siehe Kapitel 6).

Neue Synthesen von und mit Organozinn-halogeniden wurden bekannt [50a]. C. Tamborski und E. J. Soloski [51] geben das erste Magnesium-zinnaryl an,

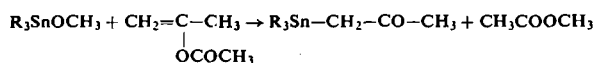


das z. B. mit Wasser zum Triphenylzinnhydrid reagieren soll. Bei den Trialkyl-(aryl)-zinn-lithium-Verbindungen [51,51a] wird folgendes Gleichgewicht diskutiert:



Beim Triphenylzinn-lithium, das auch glatt mit Schwefel, Selen und Tellur reagiert [51 b], tritt dieses Gleichgewicht nicht auf [52,53]. Jedoch fand man beim Tributylzinnlithium [53] wie früher schon bei der Äthylverbindung [54] Umsetzungen, die nur durch das intermediäre Auftreten von Alkylolithium erklärt werden können.

Neben der Umsetzung mit Natrium-chlorphenolaten [55] interessierte die Darstellung von metallorganischen Peroxyverbindungen [56] und Endoperoxyden [57]. Aus den Trialkylzinnhalogeniden erhält man leicht Alkoxyderivate. Diese bilden mit Keten glatt Stoffe des Typs R_3Sn-CH_2-COOR' [58], mit Enol-acetaten bei Raumtemperatur α -(Trialkylstannyl)-ketone (95 % Ausbeute) [59]:



Hydrolyse und Alkoholyse von Alkylzinn-halogeniden [60,61] sowie die Chemie der dabei entstehenden Stannoxane $R_3Sn-O-SnR_3$ [62–64] bzw. Dialkylzinnoxide [64a] wurden

[50a] Z. B. D. L. Alleston u. A. G. Davies, J. chem. Soc. (London), 2050 (1962); I. R. Beattie u. G. J. Leigh, J. Inorg. Nuclear. Chem. 23, 55 (1961).

[51] C. Tamborski u. E. J. Soloski, J. Amer. chem. Soc. 83, 3734 (1961), dieselben et al., J. org. Chemistry 27, 619 (1962).

[51 a] H. Gilman, O. L. Marrs, W. J. Trepka u. J. W. Diehl, J. org. Chemistry 27, 1260 (1962).

[51 b] H. Schumann, K. F. Thom u. M. Schmidt, Angew. Chem. 75, 138 (1963).

[52] H. Gilman u. S. D. Rosenberg, J. org. Chemistry 18, 1554 (1953).

[53] D. Blake, G. E. Coates u. J. M. Tate, J. chem. Soc. (London) 618 (1961).

[54] H. Gilman u. S. D. Rosenberg, J. Amer. chem. Soc. 75, 2507 (1953).

[55] J. D'Ans u. H. Gold, Chem. Ber. 92, 3076 (1959).

[56] A. Rieche u. T. Bertz, Angew. Chem. 70, 507 (1958); W. A. Susumow u. T. G. Brilkina, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 141, 1391 (1961); N. S. Wjasankin, G. A. Rasuwaew et al., ibid. 143, 1348 (1962); D. L. Alleston u. A. G. Davies, J. Chem. Soc. (London) 2465 (1962).

[57] G. O. Schenck, E. Koerner von Gustorf u. H. Köller, Angew. Chem. 73, 707 (1961).

[58] I. F. Lutsenko u. S. V. Ponomarew, J. allg. Chem. (russ.) 31, 2025 (1961).

[59] A. N. Nesmejanow, I. F. Lutsenko u. S. V. Ponomarew, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 124, 1073 (1959).

[60] R. H. Prince, J. chem. Soc. (London) 1783 (1959).

[61] R. Okawara u. E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. 82, 3285 (1960).

[62] R. Okawara, Proc. chem. Soc. (London) 383 (1961); R. Okawara u. K. Sugita, J. Amer. chem. Soc. 83, 4480 (1961); R. Okawara, D. G. White, K. Fujitani u. H. Sato, ibid. 83, 1342 (1961).

[63] H. Schmidbauer u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. 83, 2963 (1961).

[64] S. M. Schiwuchin, E. D. Dudikowa u. V. V. Kireew, J. allg. Chem. (russ.) 31, 3106 (1961); 32, 3059 (1962).

[64a] W. T. Reichle, Inorg. Chem. 1, 650 (1962).

[46] O. Danek, Collect. czechoslov. chem. Commun. 26, 2035 (1961).

[47] L. V. Abramowa, J. J. Shewerdina u. V. A. Kotscheschkow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 123, 681 (1958); Russ. Pat. 136313 (30. Juli 1960), Erf. L. W. Abramowa et al.

[48] G. A. Rasuwaew, N. S. Wjasankin, O. S. Djatschoroskaja, J. G. Kiselewa u. J. I. Dergunow, J. allg. Chem. (russ.) 31, 4056 (1960).

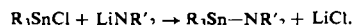
[48a] K. A. Andrianow, T. W. Wasilewa et al., J. allg. Chem. (russ.) 32, 2307 (1962).

[49] L. I. Sacharkin u. O. J. Ochlobystin, J. allg. Chem. (russ.) 31, 3662 (1961).

[50] Brit. Pat. 802796 (8. Okt. 1958), US.-Pat. 3027393 (11. Juli 1957), Kali-Chemie A.-G., Erf. H. Jenkner u. H. W. Schmidt.

untersucht. Auch das zu industrieller Bedeutung gelangte Tributylzinnoxid („TBTO“) gehört hierher [65]. Erwähnt sei, daß die durch partielle Hydrolyse einiger Dialkylzinn-dihalogenide erhaltenen Stoffe, für die man bisher eine Bruttoformel $R_4Sn_2X_2$ annahm [66], cyclische dimere oder trimere Stannoxane sind [67,68].

E. Wiberg und Mitarbeiter [69] stellten aus Alkylzinnchloriden mit der Alkalimetall-Verbindung eines sekundären Amins substituierte Organozinn-amide dar, z. B.

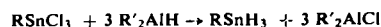
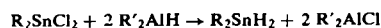
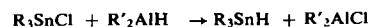


Dieses Verfahren wurde variiert [70,70a] und auf zahlreiche cyclische sekundäre Amine, z. B. das Imidazol, ausgedehnt [70]. Auch die Umsetzung von Alkylzinnoxiden oder -hydroxyden (aus den Halogeniden erhältlich) mit freien sekundären Aminen führt zum Ziel, wenn man das entstehende Wasser azeotrop abdestilliert [70]. Über eine weitere neue Darstellungsmethode wird im Kapitel 6 berichtet. Die Organozinn-amide sind meist leicht hydrolysierbar. Sie haben starkes Interesse erregt, seit man unter ihren Trialkylzinn-Derivaten beständige Strukturen mit pentakoordiniertem Zinn nachwies [70,70b]. Dieses überraschende Bauprinzip wurde inzwischen auch bei Trialkylzinn-acyliden [70c], -tetrachloroaluminaten [23], siehe Kapitel 2), -perchloraten, -nitraten, -carbonaten [70d] und -tetrafluorboraten [70e] gefunden.

5. Darstellung von Organozinn-hydriden

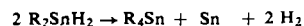
Obwohl *Kraus* und *Greer* bereits 1922 das Trimethylzinn-hydrid darstellten [71], galten die meisten Organozinnhydride als schwer zugänglich und leicht zersetzlich [1,2]. Jetzt können sie aus Organozinn-halogeniden [10,72–76,91] oder Stannoxanen [75a] mit Lithium-

aluminium-hydrid gewonnen werden. Sehr gute Ergebnisse erhält man auch mit Dialkylaluminium-hydriden [76–78], die heute leicht zugänglich sind [13]. Nach



lassen sich Organozinn-hydride bei -20 bis $0^\circ C$ mit guten Ausbeuten gewinnen. Lösungsmittel sind entbehrlich. Das Reaktionsprodukt kann meistens direkt abdestilliert werden. Die zurückbleibenden Organoaluminium-Verbindungen lassen sich zur Herstellung neuer Zinnalkyle verwenden (siehe Kapitel 2 und 3). Auf diesem Weg wurden neue Organozinnhydride hergestellt, andere erstmals in größeren Mengen, oder in reiner Form [76,77,91].

Schließt man sorgfältig Luft und andere Oxydationsmittel, Säuren, Metalle und fettiges Glas aus, so lassen sich reine Monohydride praktisch unbegrenzt, reine Dihydride einige Wochen und reine Trihydride immerhin mehrere Tage unzersetzt aufbewahren. So gelang es auch, Diphenylzinn-dihydrid unzersetzt zu destillieren. Präparate, die Spuren der genannten Verunreinigungen enthalten, zersetzen sich mehr oder weniger schnell unter Disproportionierung, wobei der primär entstehende Zinnwasserstoff weitgehend und meist spontan zerfällt [76,77]:



Früher angegebene Arten der Zersetzung [73] konnten nicht bestätigt werden. Aus den Trihydriden bilden sich intermediär rote Öle, deren Struktur untersucht wird [79].

Die bisher untersuchten Organozinn-hydride sind farblose, destillierbare Flüssigkeiten, die in Lösung monomer vorliegen [2,76]. Ihre IR-Spektren zeichnen sich durch sehr intensive und scharfe Sn–H-Absorptionen aus [73,74,80]. Die physikalischen Konstanten einiger wichtiger Organozinn-hydride sind in Tabelle 1 zusammengestellt [80a].

Neben den allgemein anwendbaren Darstellungsverfahren gibt es andere mit spezieller Bedeutung. So wird für Triphenylzinn-hydrid die Hydrolyse von $[(C_6H_5)_3Sn]_2Mg$ angegeben [51]. Niedere Di- und Tri-

[65] DAS 1089757 (21. Aug. 1959), Farbwerke Hoechst A.-G., Erf. *H. Gelbert*.

[66] *O. H. Johnson* u. *H. E. Fritz*, J. org. Chemistry 19, 74 (1954); dieselben et al. J. Amer. chem. Soc. 77, 5857 (1955).

[67] *A. J. Gibbons*, *A. K. Sawyer* u. *A. Ross*, J. org. Chemistry 26, 2304 (1961).

[68] *D. L. Alleston* u. *A. G. Davies*, Chem. and Ind. 949 (1961); *D. L. Alleston*, *A. G. Davies* u. *B. N. Figgis*, Proc. chem. Soc. (London) 457 (1961).

[69] DAS 1121050 (9. Dez. 1960), *E. Wiberg* u. *R. Rieger*, Erf. dieselben.

[70] *G. J. M. van der Kerk*, *J. G. A. Luijten* u. *M. J. Janssen*, Chimia 16, 10 (1962); Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 202 (1962).

[70a] *K. Jones* u. *M. F. Lappert*, Proc. chem. Soc. (London) 358 (1962); *E. W. Abel*, *D. Brandy* u. *B. R. Lerwill*, Chem. and Ind. 1333 (1962); *K. Sisido* u. *S. Kozima*, J. org. Chemistry 27, 4051 (1962).

[70b] *J. R. Beattie*, *G. P. McQuillen* u. *R. Hulme*, Chem. and Ind. 1429 (1962).

[70c] *M. J. Janssen*, *J. G. A. Luijten* u. *G. J. M. van der Kerk*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 90 (1963).

[70d] *R. Okawara*, *B. J. Hathaway* u. *D. E. Webster*, Proc. chem. Soc. (London) 13 (1963).

[70e] *B. J. Hathaway* u. *D. E. Webster*, Proc. chem. Soc. (London) 14 (1963).

[71] *C. A. Kraus* u. *W. N. Greer*, J. Amer. chem. Soc. 44, 2629 (1922).

[72] *A. E. Finholt*, *A. C. Bond jr.*, *K. E. Wilzbach* u. *H. I. Schlesinger*, J. Amer. chem. Soc. 69, 2692 (1947).

[73] *R. Mathis-Noel*, *M. Lesbre* u. *I. S. de Roch*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 243, 257 (1956).

[74] *M. Lesbre* u. *I. S. de Roch*, Bull. Soc. chim. France [5] 1, 754 (1956).

[75] *G. J. M. van der Kerk*, *J. G. Noltes* u. *J. G. A. Luijten*, J. appl. Chem. 7, 366 (1957).

[75a] *W. J. Considine* u. *J. J. Ventura*, Chem. and Ind. 1683 (1962).

[76] *W. P. Neumann* u. *H. Niermann*, Liebigs Ann. Chem. 653, 164 (1962).

[77] *W. P. Neumann*, Angew. Chem. 73, 542 (1961).

[78] DAS 1117577 (5. Nov. 1958), DAS 1117090 (3. Okt. 1958), Kali-Chemie A.-G., Erf. *H. Jenkner*.

[79] *W. P. Neumann* et al., unveröffentlicht.

[80] *H. Kriegsmann* u. *S. Pischtschan*, Z. anorg. allg. Chem. 308, 212 (1961).

[80a] Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Konstanten von *W. P. Neumann* et al. gemessen.

Tabelle 1. Physikalische Konstanten einiger Organozinn-hydride [80a]

	Kp [°C/Torr]	n_D^{20}	d_4^{20}	Sn-H-Absorption [*] cm^{-1}
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$	148–150 37–38/12	1,4709 1,4700 [10]	1,250 1,258 [10]	1800
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnH}_2$	96–98	1,4679	1,27	1822
$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SnH}_3$	22–23	1,4490	—	1869 [81] 1869
$(n\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$	65–67/0,6	1,4726	1,104	1820
$(n\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}_2$	70/12	1,4703	1,19	1835
$n\text{C}_4\text{H}_9\text{SnH}_3$	98–100	1,4609	1,14	1855
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$	131–134/0,004 [*]	1,6322 (28°C)	1,378 [**]	1850
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnH}_2$	89–93/0,3	1,5951	1,39	1855
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SnH}_3$	57–64/106	1,4370 [++]	—	1880

[*] Der frühere Wert 80–81°C/12 [82] konnte nicht bestätigt werden.

[++] Das Präparat enthielt etwas Äther.

[*] In verdünnten Cyclohexan-Lösungen gemessen.

[**] Unterkühlte Schmelze.

hydride entstehen [81,83] aus den Natriumderivaten, die ihrerseits aus Zinnwasserstoff erhältlich sind.

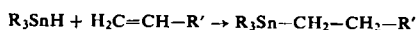
6. Synthesen mit Organozinn-hydriden

Organozinn-hydride haben rasch bei vielfältigen Synthesen, darunter für Zinn-tetraalkyle mit funktionellen Gruppen, Bedeutung erlangt. Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten:

- Die Organozinn-hydride addieren sich an ungesättigte Systeme;
- der Hydridwasserstoff wird mit Protonen als H_2 abgespalten oder an ein fremdes Molekül übergeben.

a) Addition an ungesättigte Systeme

Organozinn-hydride können sich an α -Olefine und Acetylenverbindungen addieren [84,85]:



Die zweite Umsetzung verläuft mit jedem bisher eingesetzten Alkin rasch und exotherm. Mit α -Olefinen dagegen reagieren stets die besonders aktiven Arylzinn-hydride, während die leichter zugänglichen aliphatischen Organozinn-hydride (siehe Kapitel 5) sich nur dann an eine olefinische Bindung anlagern, wenn diese durch eine in Konjugation stehende ungesättigte Gruppe aktiviert ist. Zahlreiche Synthesen mit solchen aktivierten Olefinen und mit Vinylmetallverbindungen wurden ausgeführt [84–87]. Versuche, diese Reaktion – in Analo-

[81] H. J. Emeléus u. S. F. A. Kettle, J. chem. Soc. (London) 2444 (1958).

[82] J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk: Functionally substituted Organotin Compounds, Tin Res. Inst. Greenford, England, 1958.

[83] S. F. A. Kettle, J. chem. Soc. (London) 2936 (1959).

[84] G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes u. J. G. A. Luijten, J. appl. Chem. 7, 356 (1957).

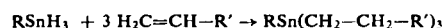
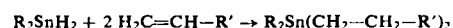
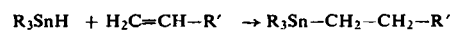
[85] G. J. M. van der Kerk u. J. G. Noltes, J. appl. Chem. 9, 106 (1959).

[86] M. C. Henry u. J. G. Noltes, J. Amer. chem. Soc. 82, 558, 561 (1960).

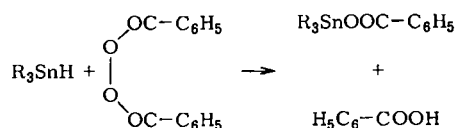
[87] J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 80, 623 (1961); 81, 41 (1962).

gie zu Reaktionen mit Siliciumverbindungen – mit Hexachloroplatinsäure, Radikalbildnern oder durch Belichtung zu katalysieren, hatten keinen Erfolg. Es schien, daß der Mechanismus der Addition von Organozinn-hydriden an Olefine nicht radikalisch sei [88,89].

Wir fanden aber, daß diese Addition doch radikalisch verlaufen und gut katalysiert werden kann, wenn man Radikalbildner einsetzt, die bei tiefen Temperaturen zerfallen. Nicht nur die Alkylzinn-monohydride, sondern auch die Di- und Trihydride können jetzt an fast beliebige α -Olefine addiert werden [90–93]. Die Organozinngruppe wird dabei stets [84,91,94] am endständigen Kohlenstoffatom gebunden:



Der Rest R' kann verschiedenartige funktionelle Gruppen einschließlich mittelständiger $\text{C}=\text{C}$ -Gruppierungen enthalten [90–93]. Tabelle 2 gibt einige Beispiele, auch von Reaktionen mit Olefinen, die zwei konjugierte ungesättigte Gruppen haben. Diese Olefine konnten schon bisher ohne Katalysator umgesetzt werden. Mit Katalysator ist eine wesentliche Abkürzung der Reaktionsdauer oder eine Senkung der Temperatur möglich. Dies wird deutlich z. B. beim Addukt des Vinylacetats. Ohne Katalysator spaltet es während der Reaktion Äthylen ab [82], dagegen wird es jetzt in guter Ausbeute erhalten. Als Katalysatoren bewährten sich Azoisobuttersäure-ester und -nitril, aber auch Benzylhyponitrit, Phenylazoisobuttersäure-nitril und andere Radikalbildner. Die günstigsten Reaktionstemperaturen liegen meist zwischen 30 und 80°C. Die früheren Mißerfolge mit Benzoylperoxyd [88] können jetzt durch rasch verlaufende, mit der Addition des Olefins konkurrierende Kettenabbruchreaktionen erklärt werden [90,91,93].



Die Benzoesäure bildet mit weiterem Organozinn-hydrid unter H_2 -Entwicklung noch ein Molekül Trialkylzinnbenzoat.

Die gleichen Katalysatoren (sowie ZnCl_2) ermöglichen die Addition von Organozinn-hydriden auch an Azomethine und Carbonylverbindungen [90,95,95a]. Die

[88] H. Gilman u. J. Eisch, J. org. Chemistry 20, 763 (1955).

[89] R. Fuchs u. H. Gilman, J. org. Chemistry 22, 1009 (1957).

[90] W. P. Neumann, H. Niermann u. R. Sommer, Angew. Chem. 73, 768 (1961).

[91] W. P. Neumann, H. Niermann u. R. Sommer, Liebigs Ann. Chem., 659, 27 (1962).

[92] H. Niermann, Dissertation, Universität Gießen 1961.


[93] R. Sommer, Diplomarbeit, Universität Gießen 1961.

[94] S. hierzu G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi u. F. Bernardini, J. Amer. chem. Soc. 81, 2561 (1959), dort weitere Literatur.

[95] W. P. Neumann u. E. Heymann, unveröffentlicht.

[95a] W. P. Neumann u. E. Heymann, Angew. Chem. 75, 166 (1963).

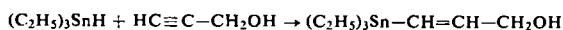
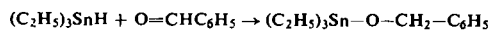
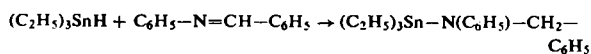
Tabelle 2. Katalysierte Addition von Organozinn-hydriden an α -Olefine [90–93]

Organozinn-hydrid	Olefin	Katalysator	Produkt	Reakt.-Temp. [°C]	Reakt.-Zeit [h]	Kp [°C/Torr]	n_D^{20}	Reinausbeute [*] [%]
(C ₂ H ₅) ₃ SnH	α -Octen	a	(C ₂ H ₅) ₃ Sn-(CH ₂) ₇ -CH ₃	80–90	78	86–87/0,1	1,4713	98
(C ₂ H ₅) ₃ SnH	1-Vinyl-cyclohex-3-en	d	(C ₂ H ₅) ₃ Sn-(CH ₂) ₂ - 	80–90	50	81,5/0,2	1,5120	53
(C ₂ H ₅) ₃ SnH	ω -Undecylensäure-äthylester	d	(C ₂ H ₅) ₃ Sn-(CH ₂) ₁₀ -COOC ₂ H ₅	40–50	50	110/10 ⁻⁴	1,4738	78
(C ₂ H ₅) ₃ SnH	α -Methylstyrol	d	(C ₂ H ₅) ₃ Sn-CH ₂ -CH-C ₆ H ₅	60–70	21	152–157/13	1,5279	79
(C ₂ H ₅) ₃ SnH	N-Vinylcarbazol	d	(C ₂ H ₅) ₃ Sn-(CH ₂) ₂ -NC ₁₂ H ₉	70–80	20	205–210/10 ⁻³	1,6140	82
(C ₂ H ₅) ₃ SnH	Vinylacetat	d	(C ₂ H ₅) ₃ Sn-(CH ₂) ₂ -OOCCH ₃	30–40	2	52–56/10 ⁻⁴	1,4773	65
(C ₂ H ₅) ₃ SnH	Acrylsäure-methylester	b	(C ₂ H ₅) ₃ Sn-(CH ₂) ₂ -COOCH ₃	40	2,5	117–119/11	1,4793	93
(C ₂ H ₅) ₃ SnH	Methacrylsäure-amid	d	(C ₂ H ₅) ₃ Sn-CH ₂ -CH-C(=O)NH ₂	40–50	15	136–138/10 ⁻³		67
(C ₂ H ₅) ₃ SnH	Acrylnitril	c	(C ₂ H ₅) ₃ Sn-(CH ₂) ₂ -CN	40–50	1,5	128–130/12	1,4912	79
(C ₂ H ₅) ₃ SnH	Vinyl-isobutyläther	d	(C ₂ H ₅) ₃ Sn-(CH ₂) ₂ -OCH ₂ -CH(CH ₃) ₂	50–60	29	122/14	1,4719	87
(C ₂ H ₅) ₃ SnH	Diallyl	d	(C ₂ H ₅) ₃ Sn-(CH ₂) ₂ -CH=CH ₂	50–70	18	115–119/13	1,4820	72
(C ₂ H ₅) ₃ SnH	Octa-1,7-dien	d	(C ₂ H ₅) ₃ Sn-(CH ₂) ₆ -CH=CH ₂	80	25–30	143–146/12	1,4845	65
(C ₄ H ₉) ₃ SnH	Allylalkohol	d	(C ₄ H ₉) ₃ Sn-(CH ₂) ₃ -OH	50–60	2	173–176/12	1,4887	89
(C ₂ H ₅) ₂ SnH ₂	Styrol	d	(C ₂ H ₅) ₂ Sn[(CH ₂) ₂ C ₆ H ₅] ₂	60–70	12	142–145/10 ⁻³	1,5645	85
(C ₂ H ₅) ₂ SnH ₂	Äthylenglykol-monoallyläther	d	(C ₂ H ₅) ₂ Sn[(CH ₂) ₃ -O-(CH ₂) ₂ -OH] ₂	50–60	11	173–177/10 ⁻³	1,5025	55
C ₄ H ₉ SnH ₃	Methacrylsäure-methylester	d	C ₄ H ₉ -Sn[CH ₂ -CH-C(=O)OCH ₃] ₃	50	5	150–154/10 ⁻³	1,4836	75

[*] Die Ansätze waren z. T. sehr klein. Mit größeren Mengen sind in diesen Fällen bessere Ausbeuten zu erwarten.

Katalysator: a) Phenylazotriphenylmethan, b) Azoisobuttersäure-diäthylester, c) Benzyl-hyponitrit, d) Azoisobuttersäure-dinitril.

Reaktion mit Alkinen [90], auch mit Acetylen [96], wird gleichfalls stark beschleunigt.

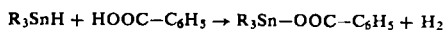


Auf einige Additionen an Ketone wirkte auch UV-Licht günstig [96a].

Die Mannigfaltigkeit der so erhältlichen Zinnalkyl-Verbindungen ist groß. Sie wächst weiterhin, wenn man zu zwei- oder mehrfach reagierenden Addenden übergeht und so durch Polyaddition zu zinnorganischen Makromolekülen gelangt (siehe Kapitel 8).

b) Reaktion unter Abgabe des Hydridwasserstoffes

Wegen der Polarisierbarkeit der Zinn-Wasserstoff-Bindung zu $Sn^{\oplus}-H^{\ominus}$ reagieren Organozinnhydride rasch und meist quantitativ mit organischen und anorganischen Säuren [2, 92, 96b], z. B.:



Bei den meisten Phenolen, Sulfhydryl-Verbindungen und Alkoholen reicht die Acidität des Wasserstoffs nicht zur spontanen Reaktion aus. Eine Reaktion tritt aber sofort ein, wenn man stärker saure Komplexe, z. B. solche mit $ZnCl_2$, einsetzt [92, 93]. Es genügen katalytische Mengen des Komplexbildners.

Triphenylzinn-hydrid und Diphenylzinn-dihydrid sind bei höheren Temperaturen auch zu selektiven Hydrierungen zu verwenden: (α,β -ungesättigte) Ketone geben

[96] E. M. Smolin, Tetrahedron Letters 143, (1961).

[96a] R. Calas, J. Valade u. J. C. Pommier, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 255, 1450 (1962).

[96b] S. Weber u. E. J. Becker, J. org. Chemistry 27, 1258 (1962); A. K. Sawyer u. H. G. Kuivila, ibid. 27, 610, 837 (1962).

(ungesättigte) Carbinole [97, 98], während Sulfone, Sulfoxide und manche Nitroverbindungen bis zur SH- oder NH₂-Verbindung reduziert werden [98]. Der Organozinn-Rest wird in leicht abtrennbarer Form wiedergefunden: Aus Monohydriden entstehen Verbindungen des Typs $R_3Sn-SnR_3$, aus Diphenylzinn-dihydrid ein schwer lösliches Diphenylzinn. Bei den Reduktionen wurden bisher keine zinnhaltigen Zwischenprodukte beobachtet. Auch aliphatische Mono- und Dihydride können gut für selektive Hydrierungen benutzt werden, besonders mit Katalysatoren [98a]. Vielfach gelingt es glatt, mit den unter 6a) genannten Katalysatoren zwischen einer Addition des Organozinn-hydrids und einer Reduktion der ungesättigten Verbindung zu wählen.

Triphenylzinn-hydrid bewirkt – wie sicher auch andere Organozinn-hydride – einen Ersatz von Halogen durch Wasserstoff in zahlreichen aliphatischen und aromatischen Halogeniden. Auch einige primäre aliphatische Amine glaubte man so in die Kohlenwasserstoffe umwandeln zu können [99, 100]. Jedoch müßten die Ergebnisse mit Aminen revidiert werden, nachdem Beobachtungen über NH₃-Abspaltung aus Aminen widerrufen wurden [100a].

[97] H. G. Kuivila u. O. F. Beumel jr., J. Amer. chem. Soc. 80, 3798 (1958); 83, 1246 (1961); siehe auch J. Valade, M. Pereyre u. R. Calas, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 253, 1216 (1961); U.S.-Pat. 2997485 (17. Juli 1958), Research Corp., Erf. H. G. Kuivila u. O. F. Beumel jr.

[98] J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk, Chem. and Ind. 294 (1959).

[98a] W. P. Neumann, u. F. Kleiner, unveröffentlicht.

[99] L. A. Rothmann u. E. J. Becker, J. org. Chemistry 25, 2203 (1960); D. H. Lorenz u. E. I. Becker, ibid. 27, 3370 (1962).

[100] E. J. Kupchik u. R. E. Conolly, J. org. Chemistry 26, 4747 (1961); E. J. Kupchik u. R. J. Kiesel, Chem. and Ind. 1654 (1962); H. G. Kuivila u. L. W. Menapace, J. Amer. chem. Soc. 84, 3584 (1962).

[100a] G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes u. J. G. A. Luijten, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 81, 853 (1962); A. Stern u. E. I. Becker, J. org. Chemistry 27, 4052 (1962).

7. Ungesättigte Zinnalkyl-Verbindungen

Ungesättigte Zinnalkyle verhalten sich in vieler Hinsicht anders als gesättigte Alkylzinn-Verbindungen. Vinylzinn-Verbindungen sind heute leicht erhältlich [101,102]. *D. Seyferth* und Mitarbeiter untersuchten außer den Darstellungsmethoden für zahlreiche Vinyl-, Allyl-, Methallyl- und andere ungesättigte Zinnalkyle besonders die große Beweglichkeit der Alkenylreste am Zinn und ihre Ausnutzung zu Transmetallierungen. So entstehen z. B. mit Phenyl- oder *n*-Butyllithium glatt die Lithiumalkenyle [103–105]. Anscheinend ist ein Gleichgewicht vorhanden, dessen Lage von der Entfernung zwischen Doppelbindung und Zinnatom abhängt. Alkylwanderungen sind auch zwischen Zinntetraalkenylen oder -arylen und Thallium(III)-chlorid möglich: Schon bei Zimmertemperatur bilden sich mit 70 bis 90 % Ausbeute R_2TiCl , $RTiCl_2$ oder Mischungen dieser Verbindungen [106]. Bei Transmetallierungen mit Sn-, Hg- und Tl-Propenyl-Verbindungen wird die Konfiguration am Propenylrest nicht verändert [107]. *Stone* und *King* studieren Tetravinylzinn, Vinylzinn-halogenide und die Reaktion mit Eisenpentacarbonyl [108]. Fortschritte sind auch bei den Zinn-acetylen- und -vinylacetylen-Verbindungen zu verzeichnen [109–111].

8. Zinnhaltige Polymere

Zwei Wege sind zur Darstellung zinnorganischer Makromoleküle denkbar: a) Man substituiert eine zur Polymerisation fähige Verbindung mit einem zinnhaltigen Rest und polymerisiert. Das Zinnatom wird dann im allgemeinen nicht in der Hauptkette erscheinen. b) Man geht von einem bi- oder trifunktionellen Zinnderivat aus und gelangt durch Polyaddition oder -kondensation zu Makromolekülen. Die Zinnatome werden hierbei Glieder der Hauptkette.

a) Makromoleküle mit zinnorganischen Substituenten

Die Polymerisation von Vinyl- und Allyl-zinnverbindungen ist bisher nicht gelungen. Sie wirken sogar als

[101] Franz. Pat. 1 153 234 (11. Juni 1956) mit Zusätzen vom 10. Mai 1957, Soc. Usines chim. Rhone-Poulenc, Erf. *E. Evieux*.

[102] *D. Seyferth*, Org. Syntheses 39, 10 (1959).

[103] *D. Seyferth* u. *M. A. Weiner*, Chem. and Ind. 402 (1959); J. org. Chemistry 24, 1395 (1959); 26, 4797 (1961).

[104] *D. Seyferth*, *G. Raab* u. *K. A. Brändle*, J. org. Chemistry 26, 2934 (1961).

[105] *D. Seyferth* u. *M. A. Weiner*, J. Amer. chem. Soc. 84, 361 (1962).

[106] *A. E. Borisow* u. *N. V. Nowikowa*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1670 (1959).

[107] *A. N. Nesmejanow*, *A. E. Borisow* u. *N. V. Nowikowa*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 259, 1216 (1959).

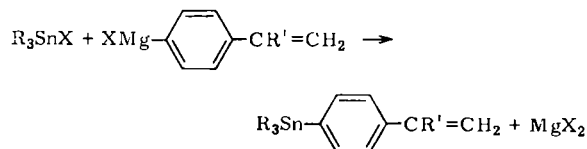
[108] *R. B. King* u. *F. G. A. Stone*, J. Amer. chem. Soc. 82, 3833 (1960).

[109] *H. Hartmann*, *H. Niemöller*, *W. Reiss* u. *B. Karbstein*, Naturwissenschaften 46, 321 (1959); *H. Hartmann*, *E. Dietz*, *K. Komorniczky* u. *W. Reiss*, Naturwissenschaften 48, 570 (1961).

[110] *A. A. Petrow*, *V. S. Zawgorodnij*, J. allg. Chem. (russ.) 30, 1055 (1960); Ber. Akad. Wiss. UdSSR 143, 855 (1962).

[111] *M. Le Quan* u. *P. Cadot*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 254, 133 (1962).

Polymerisationsinhibitoren [112,113]. Wohl aber ist es möglich, Acryl-, Methacryl- und Cinnamylsäureester mit Zinnalkylgruppen zu substituieren und zu polymerisieren [113–115]. Auch die Gewinnung von Makromolekülen aus Styrol und α -Methylstyrol, die am Phenylkern Trialkylzinnguppen tragen, gelingt. Man geht meist vom *p*-Styrylmagnesiumhalogenid [116] aus:

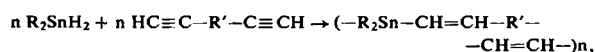


Solche Synthesen wurden mit R = Methyl, Äthyl und Phenyl ausgeführt [116–119].

Auch Zinnalkyle mit Epoxygruppen lassen sich polymerisieren [120,121], und über die Polyaddition von Epoxyden an Organozinn-halogenide wurde berichtet [122]. Natürlich könnte man auch in ein Makromolekül nachträglich zinnhaltige Reste einführen, z. B. in die *p*-Lithiumverbindung des Polystyrols [113]. Während sich aber der Trimethylsilicium-Rest ohne weiteres einführen ließ, stieß die Verknüpfung mit Organozinn-Verbindungen bisher auf Schwierigkeiten, die offenbar sterisch bedingt sind.

b) Makromoleküle mit Zinn in der Hauptkette

Die Addition von Organozinn-hydriden an ungesättigte Verbindungen (siehe Kapitel 6a) wird zur Polyaddition, wenn man Di- oder Trihydride und mehrwertige ungesättigte Verbindungen verwendet. Mit α,ω -Diinen wie Hexa-1,5-diin, Nona-1,8-diin oder 1,4-Diäthynylbenzol kommt man leicht und in exothermer Reaktion zu kettenförmigen Makromolekülen



wobei mittlere Molgewichte von 45000 bis 100000 erreicht werden [123]. Das sehr reaktionsfähige *p*-Divinyl-

[112] *M. M. Koton*, *T. M. Kiselewa*, *N. P. Zapewalowa*, J. allg. Chem. (russ.) 30, 186 (1960).

[113] Eine Zusammenfassung gibt *D. Braun*, Angew. Chem. 73, 197 (1961).

[114] Russ. Pat. 139833 (11. Febr. 1960), Erf. *D. A. Kočkin*.

[115] *M. F. Shostakowskij*, *V. N. Kotrelew*, *G. I. Kusnetsowa*, *S. P. Kalinina*, *L. V. Laine* u. *A. I. Borisowa*, Hochmolekulare Verbind. (russ.) 3, 1128, 1131 (1961).

[116] *J. R. Leebrick* u. *H. E. Ramsden*, J. org. Chemistry 23, 935 (1958).

[117] *V. V. Korschak*, *A. M. Poljakowa* u. *E. S. Tambowtsewa*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss. 742 (1959).

[118] *J. G. Noltes*, *H. A. Budding* u. *G. J. M. van der Kerk*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 79, 408, 1076 (1960).

[119] *A. D. Petrow*, *E. A. Chernyschew* u. *T. L. Krasnowa*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 140, 837 (1961).

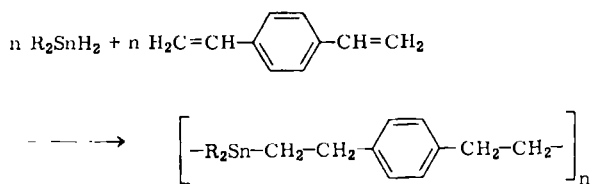
[120] DAS 1116666 (19. Juli 1957), Metal and Thermit Corp., Erf. *G. P. Mack*.

[121] Russ. Pat. 138621, 138622, 138623 (29. Aug. 1960), Erf. *A. Wende* et al.

[122] DAS 1079329 (15. Mai 1956), Farbwerke Hoechst A.-G., Erf. *C. Dörfelt*, *E. Reindl* u. *K. Härtel*.

[123] *J. G. Noltes* u. *G. J. M. van der Kerk*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 80, 623 (1961); 81, 41 (1962).

a) Diäthylzinn

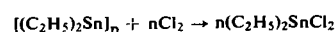


Außer Polymeren, deren Hauptkette aus Kohlenstoff und Zinnatomen besteht, sind Polystannoxane bekannt, deren Hauptkette abwechselnd Zinn- und Sauerstoffatome enthält [125a]. Sie sind die Stanna-Analogen der Silicone. Man gewinnt sie durch Polykondensation aus Dialkyl-dialkoxy-zinn [126], aus Dialkylzinn-dichlorid und Organosilicium-Verbindungen [127, 128], aus Dialkylzinn-diacetat [129] (auch im Gemisch mit Zinntetraäthylat [130]) oder aus Alkylzinn-trichlorid, bei dessen Hydrolyse Alkylstannonsäuren entstehen, die unter Wasserabspaltung Hochpolymere bilden [131], wenn man das Wasser azeotrop abdestilliert. Auch über langkettige Ester mit Molgewichten um 3000, die aus Dibutylzinn-oxyd (oder-diacetat) und höheren Dicarbonsäuren entstehen, wurde berichtet [132].

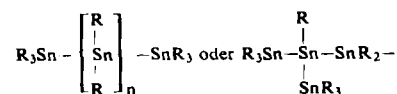
9. Das Problem der „Zinndialkyle“

Diäthylzinn wird als rotes, gelbes oder farbloses Öl oder als gelber Feststoff beschrieben [134,135a]. Es ist unmöglich, daß alle Autoren den gleichen Stoff in der Hand hatten [135]. Die Substanzen werden meist als Polymere bezeichnet, jedoch sind nur in einem Fall [135a] Molekulargewichtsbestimmungen bekannt. Über die Struktur der Produkte bestehen bisher lediglich Vermutungen [2,125a,136]. Die Stoffe sind hauptsächlich durch Elementaranalysen, deren mitunter unbefriedigende Ergebnisse Verunreinigungen zugeschrieben werden, charakterisiert. Aber selbst Übereinstimmung mit den berechneten Werten beweist noch nicht, daß an jedem Zinnatom zwei Äthylgruppen gebunden sind.

Diese Frage mußte also zuerst geklärt werden. Beim Abbau mit Brom oder noch besser Chlor bei -70°C [137,138] werden nur Sn-Sn-Bindungen gespalten. Polymeres Diäthylzinn dürfte als einziges Abbauprodukt Diäthylzinn-dichlorid ergeben:

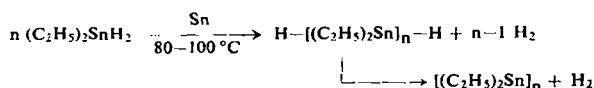


Stattdessen erhielten wir aus allen Diäthylzinn-Präparaten stets auch Triäthylzinchlorid oder gar Äthylzintrichlorid. Diese Verbindungen können nur aus Strukturen der Art



entstehen. Je tiefer die Farbe eines „Diäthylzinn“-Präparates war, desto mehr Verzweigungen der Zinnkette wurden beim Abbau festgestellt. Diese Stoffe sind also nicht eigentlich Zinndialkyle, sondern Kettenverbindungen [139], deren Enden durch Alkylgruppen abgesättigt sind.

Wir konnten aus Diäthylzinn-dihydrid mit feinverteiltem Zinn katalytisch Wasserstoff abspalten, wobei über ein polymeres Äthylzinnhydrid schließlich (allerdings sehr langsam) Diäthylzinn entstand [140]:



- [124] Darstellung: *R. K. Rienäcker* (Mülheim/Ruhr), Dissertation, Universität Bern, 1958 und persönliche Mitteilung.
- [125] *W. P. Neumann* u. *R. Sommer*, unveröffentlicht.
- [125a] Zusammenfassung bei *F. G. A. Stone* u. *W. A. G. Graham*: *Inorganic Polymers*. Academic Press, New York 1962, S. 321 ff.
- [126] *DBP*. 970731 (13. Mai 1955), Montecatini; *Chem. Abstr.* **54**, 2819 (1960); *Erf. V. Cappuccio* u. *A. Cittadini*.
- [127] *R. Okawara* u. *E. G. Rochow*: *Organotin Polymers*. Harvard University, Cambridge, Mass. 1960, S. 24.
- [128] *R. Okawara*, *D. G. White*, *K. Fujitani* u. *H. Sato*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1342 (1961).
- [129] *S. M. Schiwuchin*, *E. D. Dubikowa* u. *W. W. Kureew*, *J. allg. Chem.* (russ.) **31**, 3106 (1961).
- [130] *M. M. Koton*, *T. M. Kiselewa*, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **130**, 86 (1960).
- [131] *DAS 1087772* (25. Mai 1957), Farbwerke Hoechst A.-G., *Erf. C. Dörfelt*.
- [132] *T. M. Andrews*, *F. A. Bower*, *B. R. La Liberté* u. *J. C. Montemoso*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4102 (1958).
- [133] *C. Löwig*, *Liebigs Ann. Chem.* **84**, 308 (1852).

- [134] *A. Cahours*, *Liebigs Ann. Chem.* **114**, 227 (1860); *E. Frankland*, *ibid.* **85**, 320 (1853); *P. Pfeiffer*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **44**, 1269 (1911); *T. Harada*, *J. sci. Res. Inst. (Tokyo)* **43**, 31 (1948); *E. Krause* u. *K. Weinberg*, unveröffentlicht, zit. bei [25]; *J. R. Zietz*, *S. M. Blitzer*, *H. E. Redman* u. *G. C. Robinson*, *J. org. Chemistry* **22**, 60 (1957).
- [135] *G. E. Coates*: *Organometallic Compounds*. 2. Aufl., Methen-
nen and Co., London 1961, S. 200.
- [135a] *N. N. Semljanskij*, *E. M. Panow* u. *K. A. Kozeschkow*, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **146**, 1335 (1962).
- [136] *R. W. Leeper*, *L. Summers* u. *H. Gilman*, *Chem. Reviews* **54**, 101 (1954).
- [137] *W. P. Neumann*, Vortrag Chemikertreffen Wien 12. Sept. 1961; *Angew. Chem.* **74**, 122 (1962).
- [138] *W. P. Neumann* u. *J. Pedain*, unveröffentlicht; *J. Pedain*, Diplomarbeit, Universität Gießen 1962.
- [139] *C. A. Kraus* u. *A. M. Neal*, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 2403 (1929).
- [140] *W. P. Neumann*, zit. unter [77]; *H. Niermann*, Dissertation, Universität Gießen 1961.

Die Molekulargewichte waren von den Bedingungen bei der H₂-Entwicklung abhängig und entsprachen einem Mittelwert von $n = 6-9$. Bereits bei 20 bis 50 °C und innerhalb weniger Stunden vollständig verläuft die H₂-Abspaltung mit organischen Basen, insbesondere Anilin und Pyridin, als Katalysatoren [137,138]. Die Molgewichte der wachsartigen, hellgelben, sehr luftempfindlichen Produkte sind nicht konzentrationsabhängig, der mittlere Polymerisationsgrad beträgt meist 6. Der Abbau mit Chlor lieferte ausschließlich (C₂H₅)₂SnCl₂ (gaschromatographisch rein) und bewies damit eindeutig, daß hier polymeres Diäthylzinn vorliegt. Dafür ist, auch nach dem Ergebnis des Kernresonanz-Spektrums [141], eine ringförmige Struktur anzunehmen. Es handelt sich also um Dodekaäthyl-hexastanna-cyclohexan. Unter anderen Bedingungen erhielten wir nahezu quantitativ ein gut kristallisiertes Präparat mit $n \approx 9$ [138].

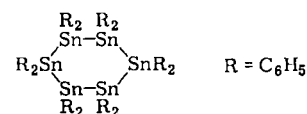
Die Verbindung reagiert mit Aluminiumchlorid, Borfluorid, Eisenchlorid, Äthylmagnesiumbromid und anderen Stoffen zu gelben bis roten öligen Produkten mit offenen und sogar verzweigten Zinnketten [137,138]. Sie sind identisch mit den bei den meisten früheren Versuchen zur Darstellung von Zinnäthylketten erhaltenen farbigen Ölen [133, 134,135a]. Interessant sind hier auch neue Beobachtungen über komplizierte Umlagerungen des Hexamethyl- [142] und des Hexaäthyl-dizinns unter dem Einfluß der gleichen und ähnlicher Katalysatoren [143].

b) Diphenylzinn

Auch hier reicht die Skala der beschriebenen Verbindungen von farblosen bis zu intensiv roten, von monomeren bis zu polymeren, von sehr luftempfindlichen bis zu beständigen Stoffen sehr unterschiedlicher Löslichkeit [2] (Überblick: [144]). Versuche zur Strukturaufklärung wurden kaum gemacht; man beschränkte sich neben der Molgewichtsbestimmung auf die Elementaranalyse oder sogar nur auf den Zinngehalt. Bei der sorgfältigen Nacharbeitung älterer Vorschriften konnten die Werte oft nicht reproduziert werden [144,145]. Selbst bei anscheinend gleicher Arbeitsweise können also verschiedene Produkte entstehen. Wir konnten die Verhältnisse weitgehend klären [146,147]. Wir bauten die Produkte mit Jod (in Benzol) ab. Die Analyse [154,155] der Spaltstücke ergab in vielen Fällen neben dem erwarteten Diphenylzinn-dijodid beträchtliche Mengen an Triphenylzinn-jodid und mitunter auch Phenylzinn-trijodid. Insbesondere die aus SnCl₂ mit Phenylmagne-

sium-bromid [148] oder Phenyllithium [149] erhaltenen Stoffe entsprechen nur in der Elementarzusammensetzung etwa dem Diphenylzinn und bestehen in Wirklichkeit aus mehr oder weniger verzweigten phenylsubstituierten Zinnketten. In anderen, praktisch unlöslichen Präparaten [150] wurde von uns meist ein Gehalt an Diphenylzinnoxid gefunden. Diese Ergebnisse erklären die starken Unterschiede zwischen den bisher als „Diphenylzinn“ beschriebenen Präparaten.

Brauchbar zur Herstellung von Diphenylzinn ist die Wasserstoffabspaltung aus Diphenylzinn-dihydrid, die von vielen aliphatischen und aromatischen Aminen katalysiert wird [144,146,147]. Die so erhaltenen Stoffe bestehen nur aus (C₆H₅)₂Sn-Bausteinen, unterscheiden sich aber voneinander in der Höhe und der Einheitlichkeit des Polymerisationsgrades. Der Polymerisationsgrad ist vom Alter der Substanz unabhängig. Während Pyridin als Katalysator vorwiegend das Hexamere liefert, bekommt man mit Dimethylformamid in sehr guter Ausbeute das Pentamere. Beide Stoffe sind farblos und kristallisieren gut. Das Pentamere hat die Struktur des Dekaphenyl-pentastanna-cyclopentans. Entsprechend liegt im Hexameren das Dodekaphenyl-hexastanna-cyclohexan [146,147] vor.



Auch H. G. Kuivila und Mitarbeiter [144] beschreiben ein Diphenylzinn, das sie aus Diphenylzinn-dihydrid und Dimethylformamid gewonnen haben. Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen, welche die Struktur beweisen, sind nicht bekannt. Die „Modifikation B des Diphenylzinns“ [144] zeigt eine Sn-H-Absorption im IR-Spektrum und entwickelt mit Pyridin Wasserstoff, wobei großenteils das oben beschriebene cyclische Hexamere entsteht. „Modifikation B“ hat also offenbar die Struktur H-[(C₆H₅)₂Sn]_n-H mit n meistens 6 [146].

Mit dem Beweis der Ringstruktur des Diäthyl- und Diphenylzinns ist einiges Licht in dieses bisher recht undurchsichtige Gebiet der Organozinn-Chemie gebracht worden. Untersuchungen zur weiteren Klärung sind im Gange [138,147]. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß auch für einige Di-alkyl-silicium-Verbindungen eine Ringstruktur bewiesen wurde [151,152].

10. Bemerkungen zur Analyse von Organozinn-Verbindungen

Meist wird das Ergebnis der Elementaranalyse, manchmal auch nur der Zinngehalt zur Identifizierung oder Reinheitsprüfung von Zinnalkyl-Verbindungen benutzt. Es ist jedoch nicht einfach, im Routinebetrieb zuverlässige Zinnwerte zu erhalten [153]. Mehrere Vorschläge für Verbesserungen wurden gemacht [2,153]. Auch sei an die Schwierigkeiten, richtige CH-Werte von Organozinn-Verbindungen zu erhalten, erinnert [2]. Interesse verdienen die ersten erfolgreichen Ver-

[141] Ausgeführt von E. G. Hoffmann im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr.

[142] A. B. Burg u. J. R. Spielmann, J. Amer. chem. Soc. 83, 2667 (1961).

[143] G. A. Rasuwaev et al., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 132, 364 (1960); J. allg. Chem. (russ.) 31, 1401, 1712, 3762 (1961); Tetrahedron 18, 667 (1962).

[144] H. G. Kuivila, A. K. Sawyer u. A. G. Armour, J. org. Chem. 26, 1426 (1961).

[145] K. A. Jensen u. N. Clauson-Kaas, Z. anorg. allg. Chem. 250, 277 (1943).

[146] W. P. Neumann u. K. König, Angew. Chem. 74, 215 (1962).

[147] W. P. Neumann u. K. König, unveröffentlicht; K. König, Diplomarbeit, Universität Gießen 1962.

[148] E. Krause u. R. Becker, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 173 (1920).

[149] G. Wittig, F. J. Meyer u. G. Lange, Liebigs Ann. Chem. 571, 169 (1951).

[150] R. F. Chambers u. P. C. Scherer, J. Amer. chem. Soc. 48, 1054 (1926).

[151] C. A. Burkhard, J. Amer. chem. Soc. 71, 963 (1949).

[152] H. J. S. Winkler, A. W. Jarvie, D. J. Peterson u. H. Gilman, J. Amer. chem. Soc. 83, 4089 (1961). Dort weitere Literatur.

[153] M. Farnsworth u. J. Pekola, Analytic. Chem. 31, 410 (1959).

suche, spezielle zinnorganische Gruppen, z. B. Phenyl-, Diphenyl- und Triphenylzinn-Reste, gemeinsam oder nebeneinander zu bestimmen [154, 155].

Gemische niederer Zinntetraalkyle [156] und Alkylzinnchloride [39, 157] können sehr gut durch Gaschromatographie an Säulen mit Siliconöl oder Siliconfett getrennt werden (Abb. 2).

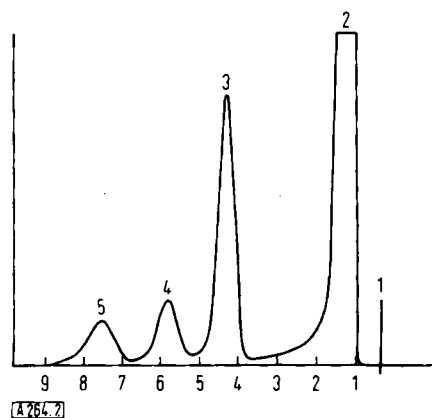


Abb. 2. Gaschromatographische Trennung der Äthylzinnchloride bei 140 °C. 2-m-Säule mit Siliconöl/Sterchamol [39].

1: Start — 2: Benzol — 3: $C_2H_5SnCl_3$ — 4: $(C_2H_5)_3SnCl$ — 5: $(C_2H_5)_2SnCl_2$

Abszisse: Zeit [min]

[154] R. Bock, S. Gorbach u. H. Oeser, Angew. Chem. 70, 272 (1958).

[155] K. Bürger, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 114, 1 (1961).

[156] G. Schomburg (Mülheim/Ruhr), persönliche Mitteilung.

[157] W. P. Neumann et al., unveröffentlicht.

[158] H. D. Kaesz, Z. R. Phillips u. F. G. A. Stone, Chem. and Ind. 45, 1409 (1959).

Auch Säulenfüllungen mit Phthalsäure-diisodecylester sind für manche Trennungen geeignet [158]. Bisher liegen nur wenige weitere Angaben vor [159]. Man wird bei Anwendung der Gaschromatographie allerdings auf thermische und durch das Säulenmedium katalysierte Veränderungen der Organozinn-Verbindungen achten müssen, z. B. bei den Phenylzinnhalogeniden [157]. Zur Trennung dieser Verbindungen eignet sich gut die Papierchromatographie [160], die auch zur Analyse von anderen Zinnalkyl-Verbindungen benutzt wurde [159, 161], ebenso wie die Dünnschicht-Chromatographie [162]. Die Infrarot-Spektrometrie erlaubt die Untersuchung einiger spezieller Probleme (z. B. [163]) und wird besonders bei der Bestimmung von Organozinn-hydriden gute Dienste leisten [76, 91]. Die Sn-H-Absorptionen im Bereich von 1800 bis 1880 cm^{-1} (siehe Tabelle 1) sind stets scharf, sehr intensiv und werden meist auch in komplizierten Gemischen nicht durch andere Absorptionen beeinträchtigt. Proben mit wenig Hydrid können unter Luftausschluß ohne Störung gemessen werden, solche mit hohem Hydrid-Gehalt verdünnt man mit Cyclohexan, da sich das Organozinnhydrid sonst an den Metallteilen der Meßzelle zersetzen kann.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. K. Ziegler, sei für die stete Förderung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen herzlich gedankt.

Eingegangen am 16. April 1962

[A 264]

[159] J. Franc, M. Wurst, Collect. czechoslov. chem. Commun. 25, 701 (1960); dieselben u. V. Moudry, ibid. 26, 1313 (1961).

[160] W. P. Neumann u. H. Weller, unveröffentlicht.

[161] R. Barbieri, U. Belluco u. G. Tagliavini, Ann. Chimica 48, 940 (1958); O. A. Reutow, O. A. Ptizyna u. M. F. Turtshinskij, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 139, 146 (1961); J. Gasparič u. A. Cee, J. Chromatogr. 8, 393 (1962).

[162] K. Bürger, Z. anal. Chem. 192, 280 (1963).

[163] E. Friebe u. H. Kelker, Z. anal. Chem. 192, 267 (1963).

In der Seitenkette halogenierte Methylpyridine und Methylchinoline

VON DR. W. MATHES UND DR. H. SCHÜLY

WISSENSCHAFTLICHES LABORATORIUM DER DR. F. RASCHIG GMBH.,
LUDWIGSHAFEN AM RHEIN

Bisher waren nur 2- und 4-Trihalogenmethylpyridine und -chinoline durch direkte Halogenierung mit freiem Halogen leicht zugänglich. Die besonders wichtigen und sehr reaktionsfähigen Monohalogenmethyl-Verbindungen mußten, von Ausnahmen abgesehen, auf Umwegen dargestellt werden. In dieser Arbeit wird ein Verfahren beschrieben, das die direkte Monochlorierung von 2-Methylgruppen im technischen Maßstab ermöglicht. Außerdem wird ein Überblick über die Darstellungsmethoden und Eigenschaften von Halogenmethylpyridinen und -chinolinen gegeben.

I. Halogenierung von Methylpyridinen und -chinolinen mit elementarem Chlor und Brom

Während in der Benzolreihe die Chlorierung und Bromierung von Methylgruppen in den meisten Fällen sehr übersichtlich verläuft und man z. B. aus Toluol je nach den Versuchsbedingungen die Mono-, Di- oder Trihalogenmethyl-Verbindung darstellen kann, sind Halogenierungen von Methylgruppen in der Pyridin- und

Chinolinreihe mit Schwierigkeiten verbunden. Bei diesen Verbindungen hängt die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen von ihrer Stellung zum Stickstoff des Ringes ab.

1. Bekannte Verfahren

Dehnel [1] erhitzte 3-Methylpyridin in konz. Salzsäure mit Brom im Einschlußrohr auf 150 °C und erhielt das sehr zersetzliche 3-Brommethylpyridin (I), das er aber nicht rein dar-

[1] E. Dehnel, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3498 (1900).