

in dem dreizehn Atome von Elementen der V. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems aneinander gereiht sind.

Eingegangen am 1. Juli 1963 [Z 534]

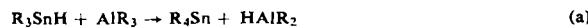
- [1] II. Mitt. über Untersuchungen zur Reaktivität der $P=N$ -Doppelbindung, I. Mitt.: H. Bock u. W. Wiegräbe, Angew. Chem. 74, 327 (1962).
 [2] H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. chim. Acta II, 635 (1919); E. Bergmann u. H. A. Wolff, Ber. dtsch. chem. Ges. 360, 1176 (1930); L. Horner u. A. Gross, Liebigs Ann. Chem. 591, 117 (1955); G. Wittig u. K. Schwarzenbach, Liebigs Ann. Chem. 650, 1 (1961); J. E. Leffler, U. Honsberg, Y. Tsuno u. J. Forsblad, J. org. Chemistry 26, 4810 (1961).
 [3] H. Bock u. W. Wiegräbe, unveröffentlicht.
 [4] T. Moeller u. A. Vandi, J. org. Chemistry 27, 3511 (1962).

Eine metallorganisch katalysierte Anlagerung von Organozinnhydriden an α -Olefine

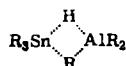
Von Priv.-Doz. Dr. W. P. Neumann, Dr. H. Niermann [1] und cand. chem. B. Schneider

Chemisches Institut der Universität Gießen

Wir fanden, daß beim Mischen von Alkylzinnhydriden mit Aluminiumtrialkylen ein Alkylrest und Wasserstoff nach (a) ausgetauscht werden, z. B. bei äquimolaren Mengen der



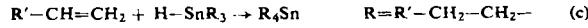
Äthylverbindungen (unter Schutzgas) bei $80^\circ C$ nach 20 Minuten. Eine Rückreaktion tritt nicht auf. Äthyl-, n-Butyl- und n-Octylreste reagieren etwa gleich schnell, Isobutylreste langsamer. Äther und tertiäre Amine verhindern die Umsetzung. Demnach ist die Elektronenlücke am Al hier wesentlich und folgender Übergangszustand wahrscheinlich:



Gibt man ein α -Olefin hinzu, so bildet sich nach (b) AlR_3 zurück [2], und als Summe ergibt sich eine Addition des



Organozinnhydrids an das α -Olefin, wobei AlR_3 lediglich als Katalysator wirkt:



Statt AlR_3 eignen sich auch $HAIR_2$, $LiAIR_4$, weitgehend ätherfreies AlH_3 [3] und $LiAlH_4$. In diesen Stoffen sollten R und das Olefin einander entsprechen, andernfalls „verdrängt“ man [4] erst den unerwünschten Rest.

Tabelle I. Produkte aus α -Olefinen und Alkylzinnhydriden [a]

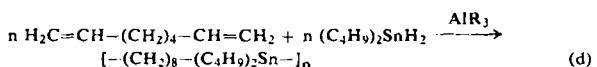
| Todukt | erhalten aus: | Kp [°C/Torr] | Reinaus- beute [%] |
|---|--|----------------------|-----------------------|
| $C_2H_5)_3SnC_8H_{17}$ | n -Octen-(1) + $(C_2H_5)_3SnH$ | 142/9 | 90 |
| $C_2H_5)_3Sn(CH_2)_2$  | $H_2C=CH-$  + $(C_2H_5)_3SnH$ | 82/0,15 | 80 |
| $C_2H_5)_3Sn(CH_2)_2Sn(C_2H_5)_3$ | $(C_2H_5)_3SnCH_2CH=CH_2$ + $(C_2H_5)_3SnH$ | 110/0,2 | 68 |
| $C_4H_9)_2Sn[(CH_2)_6-CH=CH_2]_2$ | Octadien-(1,7) [b] + $(n-C_4H_9)_2SnH_2$ | 135/10 ⁻³ | 73 |
| $o-C_4H_9Sn(C_8H_{17})_3$ | n -Octen-(1) + $iso-C_4H_9SnH_3$ | 180/10 ⁻² | 59 |

[a] Bei $60-85^\circ C$ unter Luftausschluß mit 1-5 Mol-% Katalysator erhalten.

[b] 8-facher Überschuß; das Dibutylzinn-dihydrid wurde langsam zugetropft.

Umsetzungen gemäß (c) sind bekannt [5] und können durch Radikalbildner beschleunigt werden [6]. Der Vorteil der neuen Zwischenstoff-Katalyse liegt in der besonders glatten Umsetzung aliphatischer Organozinn-hydride mit nicht substituierten α -Olefinen und Dienen. Beispielsweise reagiert Propylen drucklos bei $70-80^\circ C$ gemäß (c). Tabelle I bringt weitere Beispiele. Die Umsetzungen sind meist innerhalb 3 Std. vollständig. Das erste Wasserstoffatom eines Alkylzinntrihydrids reagiert schneller als das eines Dialkylzinn-dihydrids, und dieses schneller als das eines Trialkylzinn-hydrids.

Mit mehrfach ungesättigten Verbindungen kann man eine katalysierte Polyaddition und damit eine neuartige Gewinnung von organischen Polymeren mit Zinn in der Hauptkette [5,6] erreichen nach (d), z. B.:



Mit trifunktionellen Partnern, z.B. iso- $C_4H_9SnH_3$, erhält man ganz oder teilweise vernetzte Polymere.

Eingegangen am 1. Juli 1963 [Z 536]

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

[2] K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 589, 91 (1954); dort weitere Literatur.

[3] E. Wiberg, H. Graf, M. Schmidt u. R. Uson, Z. Naturforsch. 7b, 578 (1952); G. Chizinsky, G. G. Evans, T. R. P. Gibb jr. u. M. J. Rice jr., J. Amer. chem. Soc. 77, 3164 (1955); unsere Präparate nach letzterer Vorschrift enthielten etwa 40% H_3Al-OR_2 .

[4] K. Ziegler, H. Martin u. F. Krupp, Liebigs Ann. Chem. 629, 14 (1960); dort weitere Literatur.

[5] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten u. J. G. Noltes, Angew. Chem. 70, 298 (1958); dort weitere Literatur, s. auch [6].

[6] W. P. Neumann, H. Niermann u. R. Sommer, Angew. Chem. 73, 768 (1961); Liebigs Ann. Chem. 659, 27 (1962); W. P. Neumann, Angew. Chem. 75, 225 (1963).

Dimethylsulfat-Komplexe N-monoalkylierter Formamide

Von Professor Dr. H. Bredereck, Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. Erika Henseleit

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der TH Stuttgart

Wir konnten aus N-monoalkylierten Formamiden mit einem Überschuß an Dimethylsulfat (ca. 2 Mol) [1] in sehr guten Ausbeuten N-Alkyl-formiminomethylester-methylsulfate

[1], $R=CH_3: n_D^{20} = 1,4513$, 95% Ausb., $R=C_2H_5: n_D^{20} = 1,4525$, 80% erhalten. Ein Überschuß an Säureamid ergibt N,N'-Dialkylformamidinium-methylsulfate [2], wobei die Reaktion über [1] abläuft. [2], $R=CH_3: n_D^{20} = 1,4665$, 95%; Pikrat $F_p 169^\circ C$ [2]; $R=C_2H_5: n_D^{20} = 1,4583$, 96%; Pikrat $F_p 123,5-124,5^\circ C$ [3].

Säurechlorid-Komplexe N-monoalkylierter Formamide liefern mit Basen Isonitrile und lassen sich daher nicht mit nucleophilen Partnern umsetzen [4]. Demgegenüber ist bei den O-Alkyl-methylsulfatsalzen [1] keine Isonitril-Bildung zu beobachten; sie können mit nucleophilen Partnern reagieren.

Mit Triäthylamin erhielten wir aus [1] erstmals N-Alkyl-formiminomethylester [3], $R=CH_3: n_D^{20} = 1,3875$, $K_p 47$ bis $49^\circ C$; $R=C_2H_5: n_D^{20} = 1,3881$, $K_p 61-63^\circ C$. Die neuen Verbindungen müssen vorsichtig gehandhabt werden.

[1] und prim. aliphatische Amine ergeben die bisher ebenfalls nicht bekannten unsymmetrischen N,N'-Dialkyl-formamidinium-methylsulfate [4], $R'=C_2H_5$, $R=CH_3: n_D^{20} = 1,4556$; Pikrat $F_p 111-112^\circ C$; $R'=n-C_4H_9$, $R=CH_3: n_D^{20} = 1,4554$; $R'=C_6H_{11}$, $R=C_2H_5: n_D^{20} = 1,4813$. Daraus lassen