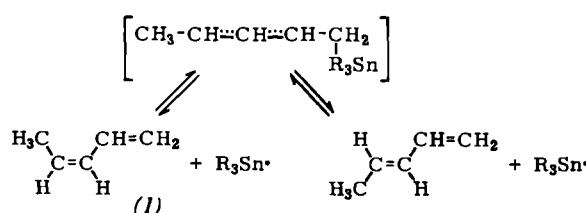


lieferte die Aufklärung des Reaktionsablaufs der radikalischen Hydrostannierung von Olefinen. Der erste Schritt kann, je nach Art des Olefins, reversibel sein, wie z.B. bei reinem *cis*-Piperylen (1,3-Pentadien) (1) gezeigt wird.



Aus den Experimenten können drei allgemeine gültige Schlüsse gezogen werden:

1. Organozinn-Radikale entstehen leicht aus Organozinnhydriden durch H-Abstraktion. Die Sn-H-Gruppe ist ein ungewöhnlich starker Radikalfänger und in allen untersuchten Fällen (C-, Alkoxy-, Acyloxy-Radikale) bekannten Radikalfängern wie Thiolen oder erst recht Hydrochinon weit überlegen.
2. Organozinn-Radikale sind sehr schonende und vielseitige Reagentien. Sie addieren sich selektiv an ungesättigte Systeme wie $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ oder $\text{N}=\text{N}$ -Gruppen, gehen zahlreiche weitere radikalische Reaktionen ein und eignen sich gut zur Aufklärung radikalischer Reaktionsmechanismen, z.B. bei Peroxiden und Azoverbindungen [2]. Sie sind stark nucleophil.
3. Wenn Organozinn-Radikale $\text{R}_3\text{Sn}\cdot$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) keinen anderen Reaktionspartner finden, zerfallen sie im allgemeinen nicht weiter, sondern dimerisieren zu Hexaalkyl-distannan, unterhalb 150 °C irreversibel.

Die Diskussion weiterer Entstehungs- und Reaktionsmöglichkeiten für Organozinn-Radikale erfordert die Kenntnis der Dissoziationsenergien kovalenter Bindungen am tetraedrischen Zinnatom. Die wenigen bisher bekannten Werte (Literatur-[1, 3] und beste Erfahrungswerte aus unserem Laboratorium, z.T. aus bekannten Erscheinungspotentialen von $\text{R}_3\text{Sn}^\oplus$ im Massenspektrometer neu berechnet) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Dissoziationsenergien D für $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-X}$.

X	D (kcal/mol)
CH_3	55
C_2H_5	50
$\text{CH}=\text{CH}_2$	60
$\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	≈ 37
$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	39
C_6H_5	63
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	57
H	≈ 35
NR_2	(≈ 65 bis 70)
O-COR'	≈ 95
Cl	≈ 85
Br	76
J	62

Man erkennt, daß nicht nur Sn-H-, sondern auch Sn-C-Bindungen von Licht mit $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ ($\geq 70 \text{ kcal}$) gespalten und somit entsprechende Reaktionen initiiert werden können.

[1] Übersicht: W. P. Neumann: Die Organische Chemie des Zinns. Enke-Verlag, Stuttgart 1967.

[2] W. P. Neumann, K. Rübsamen, Ra. Sommer u. U. Frommer, Chem. Ber., im Druck; W. P. Neumann, H. Lind u. G. Alester, ibid. 101, 2845 (1968), dort weitere Zitate.

[3] H. A. Skinner, Advances Organometallic Chem. 2, 49 (1964).

Allerdings sind häufig Sensibilisatoren nötig, da die meisten Organozinn-Verbindungen erst unterhalb 250 nm meßbar absorbieren. Diese Befunde sind bedeutsam für die Entwicklung der erst ganz am Anfang stehenden zinnorganischen Photochemie.

[Vortrag bei der Tagung „Organozinn-Verbindungen“, am 14. November 1968 in Frankfurt/Main] [VB 188a]

Röntgenstrukturanalyse von Alkylthiostannonsäuren (Monoalkylsesquisulfiden)

Von C. Dörfelt, E. F. Paulus und H. Scherer (Vortr.) [*]

Die Alkylthiostannonsäuren erhält man nach



In der Literatur finden sich die Summenformel $(\text{RSn})_2\text{S}_3$ [1] und die Strukturformel R-Sn(S)-S-Sn(S)-R [2]. Von uns und auch von anderer Seite [3] war das doppelte Molekulargewicht vorgeschlagen worden.

Um dieses Problem eindeutig zu lösen, führten wir an der Methylverbindung eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse durch [4].

Die Methylverbindung kristallisiert in einer monoklinen Zelle mit $a = 9,768 \text{ \AA}$; $b = 17,39 \text{ \AA}$; $c = 10,96 \text{ \AA}$; $\beta = 109^\circ$. Systematische Auslösungen ergaben die Raumgruppen $\text{C}2/c$ oder Cc . In der Elementarzelle (1767 \AA^3) befinden sich vier Einheiten der Summenformel $(\text{CH}_3\text{Sn})_4\text{S}_6$. Die Symmetrieeigenschaften der mit 1424 Reflexen berechneten Pattersonsynthese ließen nur die Raumgruppe $\text{C}2/c$ zu: Das Molekül muß auf einer zweizähligen Achse liegen; die Zinnatome, deren Koordinaten sich aus der Pattersonsynthese ergaben, nehmen eine allgemeine Lage ein; die Summenformel $(\text{CH}_3\text{Sn})_4\text{S}_6$ ist bestätigt.

Sukzessive Fouriersynthesen erbrachten auch die Lage der Schwefel- und Kohlenstoffatome. Es wurde noch keine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt.

Die Methylthiostannonsäure hat eine adamantanähnliche Struktur, wobei das Adamantangerüst von Zinn- und Schwefelatomen gebildet wird. Die Zinnatome sitzen an den Ecken eines Tetraeders, die Schwefelatome an den Ecken eines das Zinntetraeder einschließenden Oktaeders und die Kohlenstoffatome der Methylgruppen an den Ecken eines Tetraeders, das das Schwefeloktaeder umschließt. Die Zinn-Zinn-abstände betragen $3,8 \text{ \AA}$, die Zinn-Schwefelabstände $2,35 \text{ \AA}$ und die Zinn-Kohlenstoffabstände $2,1 \text{ \AA}$.

Entgegen der älteren Strukturvorstellung, bei der man zwischen Zinn und Schwefel Doppelbindungen annahm, treten nach unseren Ergebnissen nur Einfachbindungen an Schwefel auf.

[Vortrag bei der Tagung „Organozinn-Verbindungen“, am 14. November 1968 in Frankfurt/Main] [VB 188b]

[*] Dr. C. Dörfelt, Dr. E. F. Paulus und Dr. H. Scherer
Farwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80

[1] P. Pfeiffer u. R. Lehnhardt, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3027 (1903).

[2] A. Tchakirian u. P. Bevillard, Bull. Soc. chim. France 1950, 1300.

[3] M. Komura u. R. Okawara, Inorg. nuclear Chem. Letters 2, 93 (1966).

[4] C. Dörfelt, A. Janeck, D. Kobelt, E. F. Paulus u. H. Scherer, J. organometallic Chem. 14, P 22 (1968).