

IDENTIFIZIERUNG ORGANISCHER VERBINDUNGEN\*  
XLV. MITTEILUNG  
TRENNUNG UND IDENTIFIZIERUNG ORGANISCHER  
ZINNVERBINDUNGEN MITTELS PAPIERCHROMATOGRAPHIE

JIŘÍ GASPARIČ UND ALEŠ CEE

*Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví  
(Tschechoslowakei)*

(Eingegangen den 27. November 1961)

In unserem Laboratorium wurden wir vor die Aufgabe gestellt eine verlässliche chromatographische Methode zur Identifizierung und Konstitutionsermittlung verschiedener organischer Zinnverbindungen, de u.a. als PVC-Stabilisatoren Anwendung finden<sup>1</sup>, auszuarbeiten. Die papierchromatographische Trennung solcher Verbindungen allgemeiner Formel  $\text{Alk}_n\text{SnX}_{4-n}$ , wo X ein Halogen oder ein Rest einer organischen Monocarbonsäure oder eines Dicarbonsäurehalbesters ist, wurde schon von einigen Autoren beschrieben<sup>2-4</sup>. Durch keine von diesen Methoden konnten wir jedoch befriedigende Resultate erzielen, diese Methoden waren grösstenteils eher zur Abtrennung der Alkylzinnverbindungen von anderem Material geeignet. Unsere Versuche ergaben, dass das Verhalten dieser Verbindungen auf den Chromatogrammen komplizierter ist, als es auf ersten Blick zu sein scheint, und es wird im letzten Teil dieser Arbeit näher erläutert. Wir fanden weiter, dass für unsere Zwecke die Trennung am besten im Lösungsmittelsystem 1-Bromnaphthalin/50 % Essigsäure erfolgt und wir konnten dies an einer grossen Reihe von erfolgreichen Analysen bestätigen.

#### METHODE

Die Alkylzinnverbindungen waren Laboratoriumpräparate, sowie Handelsprodukte verschiedener Herkunft. Ihre Identität wurde durch Elementaranalyse und physikalische Eigenschaften bestätigt. Soweit sie in Benzol löslich waren, wurden sie zu 1-3 % Lösungen gelöst und in dieser Form auf die Chromatogramme aufgetragen. Die Alkylzinnoxyde bzw. -säuren wurden vor dem Auftragen in Eisessig gelöst.

#### *Papierchromatographie*

Zur Chromatographie verwendeten wir das Papier Whatman No. 3, eine Reihe von parallelen Versuchen ergab jedoch, dass die gleichen Resultate auch auf anderen Papiersorten, z.B. Whatman No. 1, 2, 4, WF (Papierfabrik Niederschlag) 1, 11, 14 oder Ederol 202, 208 erzielt werden können. Die Papierstreifen wurden zuerst mit 1-Bromnaphthalin imprägniert, indem sie durch eine 10 % Chloroformlösung von 1-Bromnaphthalin durchgezogen und nach Aufhängen bei Raumtemperatur 15 Minu-

\* XLIV. Mitteilung: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, im Druck.

ten lang getrocknet wurden. Auf die auf diese Weise imprägnierten Papiere wurden 1–3  $\mu\text{l}$  der Lösungen aufgetragen, was *ca.* 20–100  $\mu\text{g}$  der Alkylzinnverbindungen entspricht. Die Entwicklung erfolgte absteigend bei 20–22°. Als mobile Phase wurde 10, 50 oder 70 % Essigsäure angewendet, die vorher sorgfältig mit 1-Bromnaphthalin gesättigt wurde.

#### *Sichtbarmachung der Flecken*

Nachdem die mobile Phase die nötige Strecke am Chromatogram zurücklegte (30–35 cm) wurden die Chromatogramme der Kammer entnommen und an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet. Darauf folgte das Besprühen mit einer 0.1 % Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff, oder einer 0.1 % Brenzcatechinviolettlösung in Äthanol. Im ersten Falle erschienen die  $\text{Sn}^{4+}$ -Ionen als rotviolette, die Monoalkylzinnverbindungen als erdbeerrote, die Dialkylzinnverbindungen als ziegelrote und schliesslich die Trialkylzinnverbindungen als gelbe Flecken auf grünem Hintergrund. Die Tetraalkylzinnverbindungen wurden auf diese Weise nicht entdeckt, sie erschienen jedoch als rote Flecken nach dem Bestrahlen des besprühten Chromatogramms mit unfiltriertem Licht einer Quecksilberlampe. Beim Besprühen mit der Brenzcatechinviolettlösung erschienen die  $\text{Sn}^{4+}$ -Ionen, die Mono- und die Dialkylzinnverbindungen als blaue Flecken, die Tri- und Tetraalkylzinnverbindungen erst nach Bestrahlen.

#### *Identifizierung der Anionen*

Zur Identifizierung der höheren Fettsäuren wurden die geprüften Dialkylzinnsalze im System Paraffinöl/90 % Essigsäure nach bekannter Methode chromatographiert und die Sichtbarmachung der Säuren erfolgte auf bekannte Weise nach Überführung in Cu-salze<sup>5</sup>. Die Anionen der Estersalze der Dialkylzinnverbindungen konnten mittels der Chromatographie im Lösungsmittelsystem *n*-Propanol-Ammoniak (2:1) und Besprühen mit einer Kaliumpermanganatlösung verlässlich identifiziert werden.

### RESULTATE UND DISKUSSION

#### *Die Wahl der Lösungsmittelsysteme*

Die Resultate früherer Autoren, wie sie in weiterem diskutiert werden, sowie die Wahl der optimalen Bedingungen zur Papierchromatographie der Alkylzinnverbindungen können am Besten dann beurteilt werden, wenn vor allem die chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen in Betracht gezogen werden. Aus neueren Arbeiten ist es bekannt, dass die Organozinnverbindungen mit Ausnahme der Tetraalkylzinnverbindungen salzartige Verbindungen sind<sup>6,7</sup>, in denen z.B. im Falle des  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ , das  $\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$  das Kation und der Acetatrest das Anion vorstellt. Im alkalischen pH-Bereich wird dann das Kation zum betreffenden Oxyd hydrolysiert<sup>7,8</sup>, z.B. zum  $\text{Bu}_2\text{SnO}$ . Es ist deshalb verständlich, dass im Falle derjenigen Lösungsmittelsysteme, die Pyridin oder Ammoniak enthalten, die Alkylzinnverbindungen grösstenteils hydrolysiert werden. In solchen Lösungsmittelsystemen geschieht eigentlich die Auftrennung auf Grund verschiedener Hydrolysegeschwindigkeit und die Verbindungen bilden Streifen anstatt runder Flecken. Daraus ergibt sich, dass die Alkylzinnverbindungen in einem solchen Medium chromatographiert werden müssen, in dem eine vollkommene Dissoziation, aber keine Hydrolyse eintreten können. Wir werden im

weiteren zeigen, dass die wässrige Essigsäure das geeignete Milieu ist, da bei der Papierchromatographie mit diesem Lösungsmittel die Alkylzinnverbindungen in die betreffenden Acetate übergeführt werden. Diese Tatsache bringt dann weiter den Vorteil mit, dass das Anion der Alkylzinnverbindung ohne Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations ist.

Für die Wahl der optimalen Bedingungen bei der Papierchromatographie ist auch die Löslichkeit der Alkylzinnverbindungen von grosser Wichtigkeit. Diese Verbindungen sind in weniger polaren Lösungsmitteln gut löslich, z.B. in Benzol,

TABELLE I

$R_F$ -WERTE DER ORGANOZINNVERBINDUNGEN IM LÖSUNGSMITTELSYSTEM 1-BROMNAPHTHALIN/50 %  
ESSIGSÄURE (TEMPERATUR 22°)

Verbindung	$R_F$ -Wert
$(C_2H_5)_2Sn^{2+}$	0.92
$(n-C_3H_7)_2Sn^{2+}$	0.71
$(n-C_4H_9)_2Sn^{2+}$	0.46
$(n-C_5H_{11})_2Sn^{2+}$	0.17
$(n-C_8H_{17})_2Sn^{2+}$	0.00
$(2\text{-Äthylhexyl})_2Sn^{2+}$	0.00
$C_4H_9Sn^{2+}$	0.78
$(C_4H_9)_3Sn^+$	0.13
$(C_4H_9)_4Sn$	0.00

Chloroform usw. Demzufolge kann man voraussetzen, dass die Chromatographie auf umgekehrten Phasen, also mit einer weniger polaren stationären Phase, die wichtigsten Bedingungen erfüllen würde. Tatsächlich fanden wir auch, dass die Organozinnverbindungen am besten im Lösungsmittelsystem 1-Bromnaphthalin/50 % Essigsäure chromatographiert werden können. In der Tabelle I sind unsere Resultate zusammengefasst, aus denen ersichtlich ist, dass sowohl die Mono- bis Tetraalkylzinnverbindungen mit ein und demselben Alkyl, als auch die Dialkylverbindungen mit den Alkylen  $C_2$ – $C_8$  sehr gut abgetrennt werden können. Die Vergrößerung der Essigsäurekonzentration in der mobilen Phase verursacht Vergrößerung der  $R_F$ -Werte. Bei Anwendung 70 % Essigsäure als bewegliche Phase wandern auch schon die Dioctylzinnverbindungen, die in 50 % Essigsäure am Start verblieben. Verminderung der Essigsäurekonzentration führte zu kleineren  $R_F$ -Werten, was die Trennung der Äthyl- und Propylderivate ermöglichte. Von den geprüften Verbindungen konnten isomere Alkylzinnverbindungen nicht getrennt werden, nur gelang es die Di-*n*-octyl- und Bis-2-äthylhexylverbindungen im System mit 70 % Essigsäure am Durchlaufchromatogramm zu trennen. Alle Verbindungen bildeten schöne runde Flecken und die Kationen wanderten unabhängig von den Anionen. Wir konnten es im Falle der Di-*n*-butylzinnverbindungen beweisen, indem wir sie in der Form von Dichlorid, Diacetat, Dicapronat, Dilaurat, Dioleat, Distearat, Bis-(mono-*n*-butylmaleinat), Bis-(mono-*n*-dodecylmaleinat), Bis-(monohexadecylmaleinat), Bis-(monooctadecylmaleinat) und verschiedener Bis-alkylborate und Bis-alkylthioglycolate chromatographierten. In allen Fällen hatte das Di-*n*-butylzinnkation denselben  $R_F$ -Wert, nur im Falle des Di-*n*-butylzinn-bis-(mono-2-äthylhexylmaleinats) verursachte das Anion eine Deformierung des Fleckens des Kations, da es sehr nahen  $R_F$ -Wert hatte (Fig. 1).

Die Nötigkeit einer genügenden Acidität der mobilen Phase ist aus unseren Versuchen, deren Resultate in der Fig. 2 zusammengefasst sind, ersichtlich. Es ist sehr interessant, dass durch Verminderung der Acidität auch die Reihenfolge verändert wird. Im Fließmittel ohne Essigsäure hat z.B. die Dibutylzinnverbindung einen kleineren  $R_F$ -Wert als die Tributylzinnverbindung. Dieselben Gesetzmässigkeiten

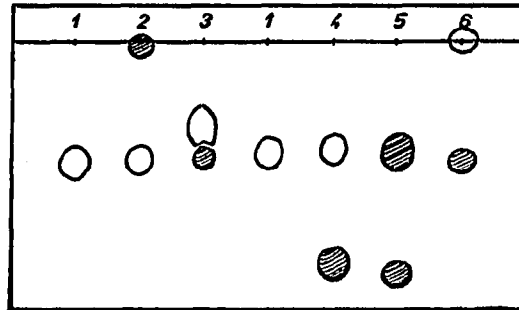


Fig. 1. Schematische Darstellung des Einflusses der Anionen auf die Flecken der Dialkylzinnkationen im Lösungsmittelsystem 1-Bromnaphthalin/50 % Essigsäure. ● Flecken der Anionen; ○ Flecken der Kationen. (1) Dibutylzinndiacetat; (2) Dibutylzinndilaurat; (3) Dibutylzinn-bis-(mono-2-äthylhexylmaleinat); (4) Dibutylzinn-bis-(mono-*n*-butylmaleinat); (5) Monobutylmaleinat und Mono-(2-äthylhexylmaleinat); (6) Di-*n*-octylzinn-bis-(mono-2-äthylhexylmaleinat).

keiten sind auch für den Fall der Anwendung von Petroleum als stationäre Phase (cf. Lit.<sup>4</sup>) in Geltung. Auch in diesem Falle sollte also ein Fließmittel mit grösserem Gehalt an Essigsäure angewendet werden.

An dieser Stelle ist auch ein Wort zu dem Verhalten des Zinn(IV)-chlorids zu sagen. Wir beobachteten, dass diese Verbindung manchmal der Luftfeuchtigkeit wegen schon nach dem Auftragen auf das Chromatogramm teilweise hydrolysiert wird. Bei Anwendung der 50 % Essigsäure als bewegliche Phase wird das Produkt dieser Hydrolyse in das betreffende Acetat übergeführt und es wandert auf dem Chromatogramm normal, bei Anwendung des Gemisches Äthanol-Essigsäure-Wasser<sup>4</sup> ist die Acidität des Fließmittels jedoch zu klein um das hydrolysierte Produkt in Lösung zu bringen und dieses verbleibt beim Start, während der nicht hydrolysierte Rest des  $\text{Sn}^{4+}$  normal in der Nähe der Lösungsmittelfront wandert. Nach Sichtbarmachung mit Brenzcatechinviolett erscheint dann Zinn hauptsächlich auf zwei Stellen auf dem Chromatogramm und zwar in der Nähe des Startes und in der Nähe der Lösungs-

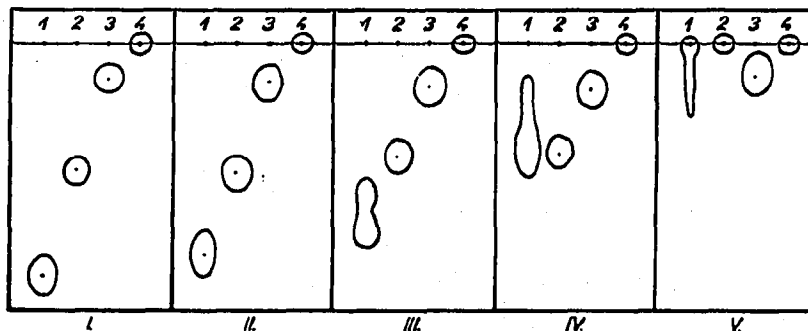


Fig. 2. Schematische Darstellung der Chromatogramme der Mono- bis Tetrabutylzinn-derivate im Lösungsmittelsystem 1-Bromnaphthalin/Äthanol-Essigsäure-Wasser (a:b:c). a:b:c: (I) 0:5:5; (II) 1:4:5; (III) 2.5:2.5:5; (IV) 4:1:5; (V) 5:0:5. (1) Mono-*n*-butylzinndiacetat; (2) Di-*n*-butylzinndiacetat; (3) Tri-*n*-butylzinnmonoacetat; (4) Tetrabutylzinn.

mittelfront. Auf anderen Stellen des Chromatogramms sind jedoch auch Spuren von Zinn nachweisbar, woraus wir ersehen können, dass auch während der Chromatographie teilweise Hydrolyse eintrat.

Die Sichtbarmachung der Flecken wurde schon auf Seite 394 beschrieben. Die Resultate sind im Einklang mit denen von WILLIAMS UND PRICE<sup>3</sup>.

Weiter muss betont werden, dass auch die Cl-Ionen bestimmte Komplikationen verursachen können, indem sie von Dithizon als violettrote und von Brenzcatechinviolett als violette Flecken entdeckt werden. Besonders bei der Sichtbarmachung mittels Dithizon kann der Flecken des Chlorids mit den Flecken der Zinnverbindungen vertauscht werden. Charakteristisch ist auch die Form dieses Fleckens, den wir weiter durch Besprühen mit Silbernitratlösung und Bestrahlen identifizieren konnten (Fig. 1). Sonst ist besser die Sn<sup>4+</sup>-Flecken von den Cl<sup>-</sup>-Flecken mit Brenzcatechinviolett zu unterscheiden: Sn<sup>4+</sup> bildet einen blauen, Cl<sup>-</sup> einen violetten Flecken. Deshalb pflegten wir oft bei der Analyse der Chloride diese in die betreffenden Oxyde zu überführen und diese nach Lösen in Essigsäure erst zu chromatographieren.

#### Beziehungen zwischen chromatographischen Verhalten und chemischer Struktur

Unseren Resultaten kann entnommen werden, dass die Reihenfolge der einzelnen Derivate am Chromatogramm im System 1-Bromnaphthalin/50 % Essigsäure mit absteigendem  $R_F$ -Wert die folgende ist: SnCl<sub>4</sub>, RSnCl<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>SnCl, R<sub>4</sub>Sn, bzw. Et<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub>, *n*-Pr<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub>, *n*-Bu<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub>, *n*-Am<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub> und Oct<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub>. Wir untersuchten auch in beiden Reihen die Beziehungen der  $R_M$ -Werte; in der Reihe der Mono- bis Tetrabutylverbindungen waren diese jedoch nicht linear (Fig. 3, cf. Lit.<sup>4</sup>), was

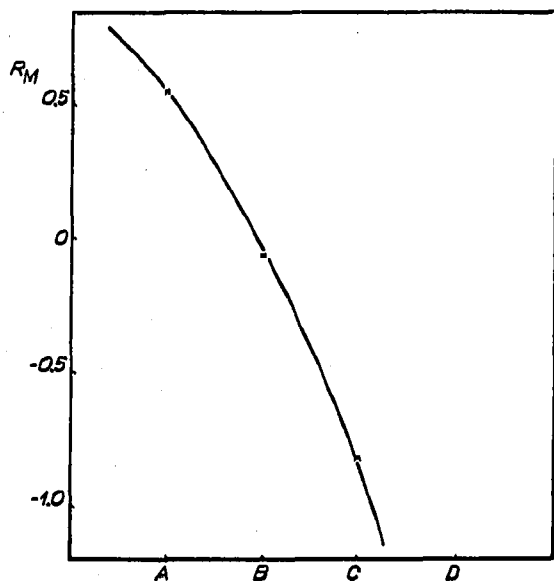


Fig. 3. Die Beziehung zwischen den  $R_M$ -Werten und der Anzahl der Alkylgruppen in der Reihe der Mono- bis Tetra-alkylzinnderivate im Lösungsmittelsystem 1-Bromnaphthalin/50 % Essigsäure. (A) Mono-*n*-butylderivat; (B) Di-*n*-butylderivat; (C) Tri-*n*-butylderivat; (D) Tetrabutylderivat.

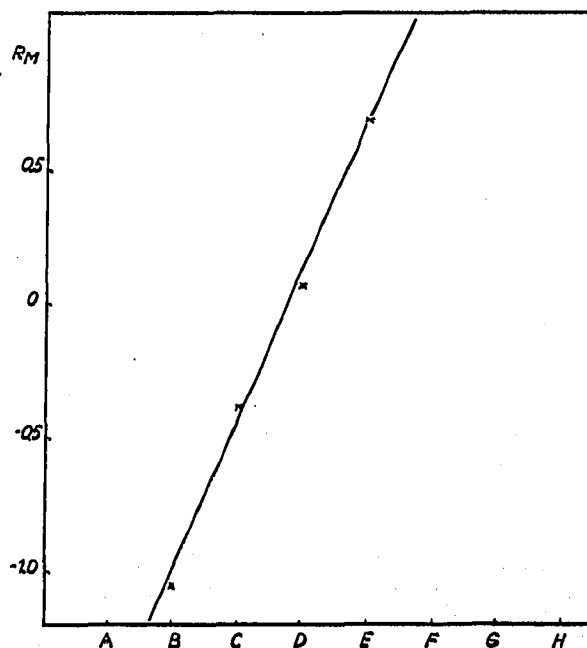


Fig. 4. Die Beziehung zwischen den  $R_M$ -Werten und der Länge der Alkylkette in der Reihe der Dialkylzinnderivate im Lösungsmittelsystem 1-Bromnaphthalin/50 % Essigsäure. Alkyle: A = C<sub>1</sub>; B = C<sub>2</sub>; C = C<sub>3</sub>; D = C<sub>4</sub>; E = C<sub>5</sub>; F = C<sub>6</sub>; G = C<sub>7</sub>; H = C<sub>8</sub>.

übrigens begreifbar ist, da es sich um mono- bis tetratopische nicht aber um homologe Verbindungen handelt, dagegen bei den Diäthyl- bis Dioctylverbindungen, die in Wirklichkeit eine homologe Reihe vorstellen, war es möglich durch die einzelnen Werte eine Gerade durchzulegen (Fig. 4).

#### *Praktische Anwendungen der Methode*

Die beschriebene Methode ermöglichte uns eine schnelle und verlässliche Identifizierung und Reinheitsprüfung verschiedenster Alkylzinnverbindungen und Konstitutionsaufklärung einer Reihe von Handelsprodukten. Als Beispiele können folgende Identifizierungsergebnisse angegeben werden:

Estabex E: Di-*n*-butylzinn-bis-(mono-*n*-butylmaleinat).

Advastab N 720: Di-*n*-octylzinn-bis-(mono-1,2-propylenglykolester der Maleinsäure).

Advastab 17MO: Di-*n*-octylzinn-bis-(2-äthylhexylthioglykolat).

Meister Z6: Di-*n*-octylzinn-bis-(mono-2-äthylhexylmaleinat).

#### DANK

Herrn Dr. NOVÁK danken wir für die sorgfältige Reinigung einiger Standardpräparate, Herrn Dr. DANĚK, sowie den Herren Ing. J. FRANC, Ing. M. WURST und Ing. V. MOUDRÝ für Zurverfügungstellung einer Reihe von Organozinnverbindungen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Das Verhalten einer Reihe von Organozinnverbindungen von allgemeinem Typus  $\text{Alk}_n\text{SnX}_{4-n}$  bei der Papierchromatographie wurde eingehender studiert und gefunden, dass diese am besten auf umgekehrten Phasen chromatographiert werden. Die geeignetste stationäre Phase ist 1-Bromnaphthalin, als mobile Phase bewährte sich 50–70 % Essigsäure. Die Sichtbarmachung erfolgte durch Besprühen mit einer Dithizonlösung.

#### SUMMARY

The paper chromatographic behaviour of organotin compounds of the formula  $\text{Alk}_n\text{SnX}_{4-n}$  was studied. It was found that reversed phase chromatography gives the best results, using 1-bromonaphthalene as the stationary phase and 50–70 % acetic acid as the mobile phase. Spraying with dithizone solution is a suitable means of detection.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> V. TICHÝ, *Chem. listy*, 55 (1961) 154.
- <sup>2</sup> R. BARBIERI, V. BELLUCO UND G. TAGLIAVINI, *Ann. chim. (Rome)*, 48 (1958) 940.
- <sup>3</sup> D. J. WILLIAMS UND J. W. PRICE, *Analyst*, 85 (1960) 579.
- <sup>4</sup> J. FRANC, M. WURST UND V. MOUDRÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 26 (1961) 1313.
- <sup>5</sup> I. M. HAIS UND K. MACEK, *Handbuch der Papierchromatographie*, VEB G. Fischer Verlag, Jena, 1958, S. 243.
- <sup>6</sup> R. OKAWARA, D. E. WEBSTER UND E. G. ROCHOW, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3287.
- <sup>7</sup> H. KRIEGSMANN UND S. PISCHTSCHAN, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 308 (1961) 212.
- <sup>8</sup> R. H. PRINCE, *J. Chem. Soc.*, (1959) 1783.