

ZUR UMSETZUNG VON BUTYLBROMID MIT ELEMENTAREM ZINN

H. MATSCHINER, R. VOIGTLÄNDER und A. TZSCHACH

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (D.D.R.)

(Eingegangen den 10. Oktober 1973)

Summary

The reaction of elemental tin with alkyl halides in the presence of suitable catalysts gives dialkyltin dihalides and trialkyltin halides. Of the various catalysts used on the n-butyl bromide—tin system, tetraalkylammonium salts were found to be the most effective. A mechanism for their catalytic action is proposed.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von elementarem Zinn mit Alkylhalogeniden führt in Anwesenheit geeigneter Katalysatoren zu Dialkylzinndihalogeniden und Trialkylzinndihalogeniden. Anhand der Reaktion von n-Butylbromid mit Zinn erfolgte eine Untersuchung der Wirksamkeit verschiedener Katalysatorsysteme. Tetraalkylammoniumsalze zeigten dabei die grösste katalytische Aktivität. Ein Reaktionsmechanismus für die Katalyse der Tetraalkylammoniumsalze wird diskutiert.

Einleitung

Organozinnverbindungen besitzen heute eine grosse technische Bedeutung [1], insbesondere die Dialkylzinndihalogenide und Trialkylzinndihalogenide. Während die erste Verbindungsklasse für die Herstellung von PVC-Stabilisatoren genutzt wird, sind die Trialkylzinndihalogenide aufgrund ihrer biologischen Aktivität von Interesse. Für die technische Herstellung der Organozinnverbindungen werden zur Zeit vier Varianten genutzt. Es sind dies: (a) das Grignard-Verfahren [2], (b) das Aluminiumalkylverfahren [3, 4, 5], (c) das Wurtz-Verfahren [6, 7, 8] und (d) die Direktsynthese [9–20].

Die drei erstgenannten Synthesen gehen jeweils von Zinntetrachlorid und Alkylhalogenid aus und führen in der Hauptsache zu Tetraorganozinnverbindungen. Demgegenüber dienen als Ausgangsmaterialien für die Direktsynthese

elementares Zinn und Alkylhalogenid, als Endprodukt erscheint in erster Linie Dialkylzinn-dihalogenid. Ohne Katalysator lassen sich aber nur mit sehr reaktiven Alkylhalogeniden nennenswerte Umsätze erzielen, während die ökonomisch interessanten Alkylchloride nicht zur Reaktion gebracht werden können. Daher ist die technische Nutzung der Direktsynthese mit dem Auffinden wirksamer Katalysatorsysteme auf das engste verknüpft.

Die Vielzahl der in der Literatur veröffentlichten Katalysatorsysteme lässt sich im wesentlichen in zwei Gruppen einordnen: (1) Elementorganische Verbindungen der V. und VI. Hauptgruppe in Verbindung mit Jod oder Jodverbindungen [9–16] und (2) Metallhalogenide in Verbindung mit Chelatbildnern [17–20]. Während Oakes und Hutton [21] für die zweite Variante einen Mechanismus vorschlugen, fehlen für die erste Gruppe bisher mechanistische Interpretationen. Mit der vorliegenden Arbeit wurde versucht, den Mechanismus der Direktsynthese von Organozinnhalogeniden in Gegenwart von stickstoff- und phosphororganischen Katalysatorsystemen aufzuklären.

Ergebnisse und Diskussion

Als Modellreaktion diente bei unseren Untersuchungen die Umsetzung von elementärem Zinn mit n-Butylbromid. Da diese Umsetzung in Anwesenheit geeigneter Katalysatoren bereits bei Normaldruck hinreichend schnell verläuft, kann sie gut verfolgt werden, auch eine Probenentnahme ist unter diesen Bedingungen leicht möglich.

Die Ergebnisse der 1. Versuchsreihe sind in Tabelle 1 angegeben. Alle Versuche erfolgten unter folgenden Reaktionsbedingungen: 0.05 mol Katalysator, 0.1 mol Zinn, 0.5 mol n-Butylbromid und 0.01 mol Jod, bei einer Reaktionszeit von 24 Stdn. und einer Temperatur von 101°C.

Aus unseren Untersuchungen ging hervor, dass das Jod zu Beginn der Reaktion spontan zu Zinntetraiodid reagiert. Es war deshalb zu prüfen, ob Jodide oder Zinn(IV) salze katalytisch wirksam sind.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind aus Tabelle 2 ersichtlich. Die anderen Reaktionsparameter entsprechen denen der ersten Versuchsreihe.

TABELLE 1

ABHÄNGIGKEIT DES ZINNUMSATZES BEI DER DIREKTSYNTHESE VON ORGANOZINNBROMIDEN VON DER ART DER ERSTEN KATALYSATORKOMPONENTE

Katalysator	Zinnumsatz (%)
Tetra-n-butylphosphoniumjodid	100
Tetra-n-butylammoniumjodid	99.5
Tetra-n-propylammoniumjodid	77.5
Tetraäthylammoniumjodid	23
Tetramethylammoniumjodid	10
Tri-n-butylphosphin	100
Tri-n-butylamin	99.5
Triäthylamin	48
DMF ^a	15.5
Tetramethylharnstoff	13.5
HMPT ^b	15
ohne Katalysator	0

^aDMF = Dimethylformamid. ^bHMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid.

TABELLE 2

ABHÄNGIGKEIT DES ZINNUMSATZES BEI DER DIREKTSYNTHESE VON ORGANOZINNBROMIDEN VON DER ART DER ZWEITEN KATALYSATORKOMPONENTE

1. Katalysatorkomponente	2. Katalysatorkomponente	Zinnumsatz (%)
0.05 M TBAJ ^a	0.01 M Jod	100
0.05 M TBAJ	0.01 M KJ	9
0.05 M TBAJ	0.0025 M SnJ ₄	10
0.05 M TBAJ	0.0025 M SnCl ₄	0
0.05 M TBAJ	—	0

^aTBAJ = Tetrabutylammoniumjodid

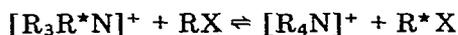
Offensichtlich beruht der "Katalytische Einfluss" des Jods lediglich auf einer Aktivierung der Zinnoberfläche. Dafür spricht auch, dass Benzylchlorid in gleicher Weise wie Jod die Umsetzung von Zinn mit Butylbromid beschleunigt.

Benzylchlorid reagiert ohne Jodzusatz mit Zinn [10], wobei ebenfalls die Zinnoberfläche aktiviert wird. Unter unseren Versuchsbedingungen ergab sich ein 94%iger Zinnumsatz. Zum Vergleich wurde ausserdem Zinn mit Jod in Chloroform angeätzt, das entstandene Zinntetrajodid unter inerten Bedingungen mit Chloroform ausgewaschen und das so gewonnene aktive Zinn zur Synthese eingesetzt. Wie bei den Versuchen mit Jodzusatz zur Reaktionsmischung erfolgte ein fast vollständiger Zinnumsatz. Die Aktivierung des Zinns kann auch durch eine elektrochemische Vorbehandlung erfolgen. So wird bei der Elektrolyse von Alkylhalogenid enthaltenden DMF- und HMPT-Lösungen zwischen Zinnelektroden unter Direktsynthesebedingungen, aber ohne Jodzusatz, das Zinn nahezu quantitativ umgesetzt. Der Grund dafür ist eine kathodische Zinnabscheidung, bei der hochaktives Zinn gebildet wird.

Weiterhin untersuchten wir die Kinetik der Bildungsreaktion der Organozinnhalogenide. Beim Einsatz von 0.05 M Tetrabutylammoniumjodid, 0.02 M Jod, 0.2 M Zinn und 1.0 M n-Butylbromid erhielten wir die in Fig. 1 dargestellte Abhängigkeit.

Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass zunächst eine bevorzugte Bildung von Dibutylzinndibromid stattfindet. Der weitere Konzentrationsverlauf dieser Verbindung lässt auf eine Folgreaktion schliessen, und zwar auf die Bildung von Tributylzinnbromid und Zinndibromid. Andere Zinnverbindungen konnten nicht nachgewiesen werden. Für diese Aussage spricht auch die Beobachtung, dass Tributylzinnbromid sofort gebildet wird, wenn von vornherein Dibutylzinnehalogene den Reaktionslösungen zugesetzt werden.

Der katalytische Einfluss, den Alkylammoniumsalze auf die Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Zinn ausüben, kann mit einer alkylierenden Wirkung erklärt werden. Entsprechend findet man auch bei der Reaktion von Zinn mit ¹⁴C-markiertem Tetra-n-butylammoniumbromid radioaktive Organozinnhalogenide. Austauschreaktionen gemäss:



spielen in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Löttsch und Elias [22] eine sehr untergeordnete Rolle.

Auf der Grundlage dieser Daten formulieren wir das Reaktionsschema 1.

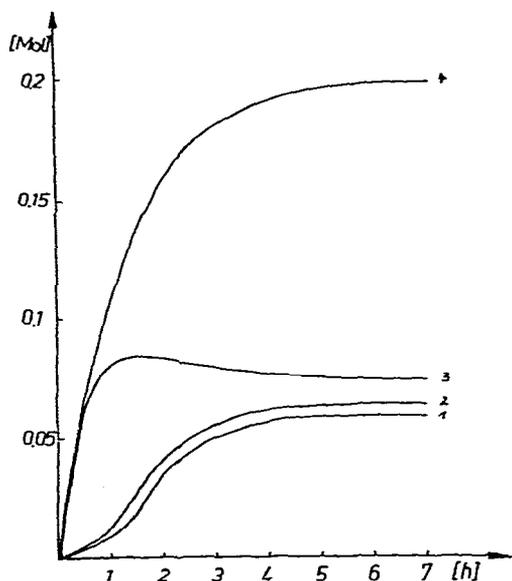
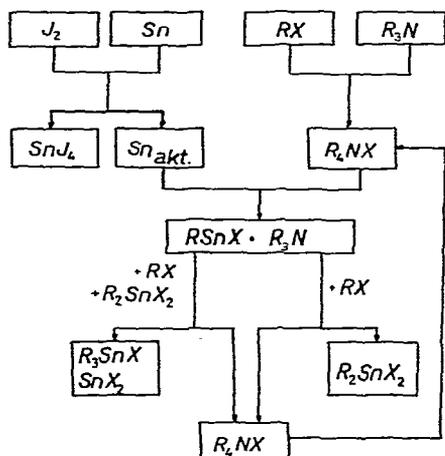


Fig. 1. Zusammensetzung eines Synthesegemisches zur Direktsynthese von Organozinnbromiden in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. (1) $(C_4H_9)_3SnBr$ -Menge, (2) Menge an ionogenem Zinn, (3) $(C_4H_9)_2SnBr_2$ -Menge, (4) Zinnumsatz.

SCHEMA 1



Wurde anstelle von Tetra-*n*-butylammoniumbromid DMF, HMPT oder TMH* eingesetzt, begann die Reaktion erst nach einigen Stunden und verlief dann analog. Blindversuche, bei denen DMF, HMPT und TMH mit Butylbromid am Rückfluss erhitzt wurden, lieferten Dimethylbutylammoniumbromid. Eine

*TMH = Tetramethylharnstoff.

vergleichbare Reaktion, bei der aus DMF und Methyljodid Tetramethylammoniumjodid entsteht, ist bereits in der Literatur beschrieben worden [23]. Daraus resultiert, dass auch hier Ammoniumsalze als wirksame Katalysatoren angesehen werden müssen und erst nach deren Bildung Umsetzungen in der Reaktionsmischung zu erzielen sind.

Darüber hinaus kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die katalytische Aktivität anderer Oniumverbindungen ähnlich begründet ist.

Experimentelles

Alle Umsetzungen führten wir unter Normaldruck beim Sieden der Reaktionsmischungen durch. Für den Nachweis der Organozinnverbindungen benutzten wir einen Gaschromatographen der Firma Willy Giede (Berlin) vom Typ 18.3. Unter den nachstehenden Bedingungen erhielten wir für Dibutylzinn-dibromid eine Retentionszeit von 3 min 10 sec und für Tributylzinnbromid 1 min 30 sec. GC-Bedingungen: Trennsäule: 1 m V₂A-Stahl, ϕ 4 mm; Trägermaterial: Kieselgur (silanisiert); Trennflüssigkeit: Carbowax 20 M; Temperatur: 200°C.

Literatur

- 1 A. Bokranz und H. Plum, Fortsch. Chem. Forsch., 16 (1971) 365.
- 2 Metal and Thermit Corp., Am. P. 2 675 398; Chem. Abstr., 48 (1954) 12790; Am. P. 3 010 979; Chem. Abstr., 56 (1962) 9715; Brit. P. 695 610; Chem. Abstr., 48 (1954) 10057.
- 3 K. Ziegler, H.G. Gellert, K. Zosel, H. Lehmkuhl und W. Pfohl, Angew. Chem., 67 (1955) 424; Liebigs Ann. Chem., 629 (1960) 1.
- 4 J.C. van Egmond, M.J. Janssen, J.G.A. Luijten und G.J.M. van der Kerk, J. Appl. Chem., 12 (1962) 17.
- 5 Farbwerke Hoechst AG, DAS 1216 301 (1955).
- 6 G.J.M. van der Kerk und J.G.A. Luijten, J. Appl. Chem., 4 (1954) 301.
- 7 R. Kuschik, DDR-P. 20 270 (1960).
- 8 W. Braun, H. Kaltwasser, D. Klötzer, G. Rulewicz und U. Thust, DDR-P., 55 (1966) 657.
- 9 Nitto Chemical Industrial Co., Ltd. DAS 1274 580 (1964)
- 10 K. Sisido, Y. Takeda und Z. Kinugawa, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 538.
- 11 K. Sisido und Y. Takeda, J. Org. Chem., 26 (1961) 2301.
- 12 K. Sisido, S. Kozima und T. Tuzi, J. Organometal. Chem., 9 (1967) 109.
- 13 Nitto Chemical Industrial Co. Ltd., DAS 1240 081 (1964).
- 14 Albright & Wilson (MFG) Ltd., DAS 1277 255 (1965).
- 15 Carlisle Chemical Works Inc., DAS 1817 549 (1968).
- 16 Ned. Centrale Organisatie TNO, Dutch P., 67 099 83 (1967).
- 17 S. Matsuda und H. Matsuda, Chem. Abstr., 60 (1964) 3006.
- 18 Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd., DAS 1194 856 (1960).
- 19 Pure Chemicals Ltd., DOS 1468 494 (1963).
- 20 Albright & Wilson Ltd., DAS 1283 839 (1965).
- 21 E. Oakes und R.E. Hutton, J. Organometal. Chem., 3 (1965) 472; 6 (1966) 133.
- 22 H. Elias, K. Löttsch und K. Weimer, 6. Radiochem. Konferenz in Mariánske Lázně, Mai 1971, Vortrag; K. Löttsch und H. Elias, J. Label. Compounds, 4 (1969) 360.
- 23 D. Djarov und A. Jovtscheff, Österr. Chemiker-Zeitung, 68 (1967) 305.