

REAKTIONEN VON BIS(TRIMETHYLSILYL)QUECKSILBER MIT ORGANOZINNVERBINDUNGEN*

T N MITCHELL

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund (B R D)

(Eingegangen den 14. Januar 1975)

Summary

Reactions between $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ and triorganotin compounds always require a molar ratio of 1/2, hexaalkylditins are formed in high yields. In contrast, diorganotin compounds generally react in a 1/1 molar ratio, giving the corresponding dialkyltin polymers, the possible use of this reaction as a source of dialkylstannyl-enes is discussed.

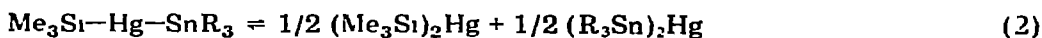
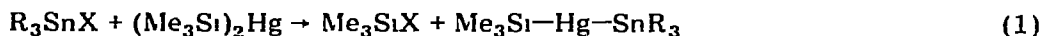
Zusammenfassung

Reaktionen zwischen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ und Triorganozinnverbindungen finden stets im Molverhältnis 1/2 statt, dabei werden Hexaorganodistannane in hohen Ausbeuten gebildet. Dagegen reagieren Diorganozinnverbindungen normalerweise im Molverhältnis 1/1 unter Bildung der entsprechenden Dialkylzinnpolymere, die mögliche Anwendung dieser Reaktion als eine Quelle für Dialkylstannylene wird diskutiert.

Ergebnisse und Diskussion

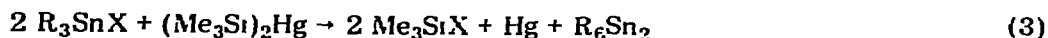
(a) Reaktionen von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ mit Triorganozinnverbindungen

Reaktionen zwischen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ (1) und Triorganozinnverbindungen R_3SnX finden stets im Molverhältnis 1/2 statt [1]. Der Mechanismus dieser Reaktion ist für $\lambda = \text{OMe}$ bereits eingehend untersucht worden [2], sie verläuft in zwei Stufen



* Teil der Habilitationsarbeit Dortmund 1973

Während sich das $(R_3Sn)_2Hg$ oberhalb von 0° rasch zu Quecksilber und R_6Sn_2 zersetzt, reagiert das zurückgebildete I mit einem zweitem Mol R_3SnX weiter, so ist die Gesamtreaktion



Nur wenn $R = OR'$ ($R' = \text{Alkyl, Acyl, OSnR}_3$), laufen die Reaktionen rasch (z T exotherm) in Benzol oder Hexan bei Raumtemperatur ab, mit $X = OSiMe_3$, Halogen, H, NEt_2 muss längere Zeit auf 80° erhitzt werden (siehe Tab 1) Für dieses Verhalten ist sicherlich die Stabilität der gebildeten Si—O Bindung (Bindungsenergie ca 107 kcal/mol) verantwortlich, obwohl Verbindungen $R_3SnOSiMe_3$ eine Ausnahme bilden (auch hier wird eine zusätzliche Si—O Bindung im Laufe der Reaktion gebildet)

Eine grosse Beschleunigung der in Benzol nicht bei Raumtemperatur ablaufenden Reaktionen konnte erzielt werden, wenn Benzol durch HMPT (Hexamethylphosphorsäuretriamid) ersetzt wurde (siehe Tab 1) Dabei entstanden die selben Produkte, allerdings in anderen Ausbeuten. Es konnte kein anderes Lösungsmittel gefunden werden, das auf diese Reaktionen stark beschleunigend wirkte. Obwohl die Rolle von HMPT in diesen Systemen bislang nicht genau geklärt wurde, zeigen neueste Untersuchungen, dass es offenbar radikalische Reaktionen katalysiert. Zum Beispiel wurde gefunden, dass I mit Phenylisocyanat in HMPT

TABELLE 1

REAKTIONEN VON VERBINDUNGEN R_3SnX MIT $(Me_3Si)_2Hg$

Verbindung R_3SnX		Reaktionsbedingungen (h/ $^\circ$ C)	Ausbeute (%)		
R	X		Hg	Me_3SiX	R_6Sn_2
Me	OMe	0 3/25	91	90	90
Et	OEt	0 1/25	97	95	98
Bu	OMe	0 1/25	96	95	98
Ph	OMe	0 2/25	^a	95	85
Me	OCOMe	0 1/25	100	92	80
Bu	OCOMe	0 5/25	90	85	87
Ph	OCOMe	0 5/25	95	90	85
Et	OSnEt ₃	0 2/25	95	98	92
Bu	OSnBu ₃	0 2/25	90	97	97
Et	OSiMe ₃	8/80	88	70	65
Bu	OSiMe ₃	16/80	84	72	76
Me	NEt ₂	3/80	95	90	88
Et	NEt ₂	18/80	87	92	77
Et	NEt ₂	0 1/60 ^b	100	90	75
Me	Cl	8/80	100	80	74
Me	Br	0 75/25 ^b	96	90	90
Bu	Cl	0 2/25 ^b	88	88	65
Me	H	0 3/50 ^b	100	^c	80
Me	H	0 3/25 ^d	100	95	98
Me	SnMe ₃	0 5/25 ^{b e}	95	88	
Me	SnMe ₃	0 3/25 ^{d e}	100	65	35

^a Nicht bestimmbar ^b Lösungsmittel HMPT (sonst Benzol) ^c Als Gas entwichen und nicht bestimmt.
^d Bei Bestrahlung mit einer Tageslichtlampe (Philips HPL 125) ^e Molverhältnis 1/1

reagiert unter Bildung von u a Hg, Kohlenmonoxid und *N,N'* Bis(trimethylsilyl)-harnstoff [3] Es wurde nun festgestellt, dass die selben Produkte in gleichen Ausbeuten gebildet werden, wenn die Reaktion in Benzol unter Bestrahlung mit einer Tageslichtlampe (Philips HPL 125) durchgeführt wird, unter diesen Bedingungen läuft die Reaktion mit Sicherheit radikalisch ab [4]

Um eine Klärung herbeizuführen, wurden Reaktionen von I mit Me_6Sn_2 (Molverhältnis 1/1), Me_3SnBr und $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ (Molverhältnis 1/2) unter folgenden Bedingungen durchgeführt (a) in HMPT, (b) in Benzol bei 80° , (c) in Benzol unter Bestrahlung mit einer Tageslichtlampe Es zeigte sich, dass bis zu drei verschiedene Reaktionsmechanismen offenbar eine Rolle spielen können In HMPT entsteht bei der Reaktion mit Me_6Sn_2 zu mehr als 90% $\text{Me}_3\text{SiSnMe}_3$, in Benzol beim Bestrahlen und bei 80° werden Me_6Sn_2 , $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$ und Me_6Si_2 im Verhältnis 1/2/1 gebildet Die Reaktion von I mit Me_3SnBr in HMPT ergibt ca 90% Me_6Sn_2 , Me_3SiBr wird als HMPT-Komplex isoliert Bei den restlichen Reaktionen wird zwar Me_6Sn_2 in unterschiedlichen Mengen als Hauptprodukt gefunden, aber von wechselnden Mengen an Nebenprodukten begleitet I reagiert mit Me_3SnH unter Bestrahlung ohne das Auftreten von Nebenprodukten Die Reaktionsgeschwindigkeiten bei allen Bestrahlungsversuchen deuteten auf eine Radikalkettenreaktion hin

Die Reaktion von I mit Me_6Sn_2 verdient besondere Beachtung, Vyazankin et al [5] setzten eine Reihe von Verbindungen R_3SnX mit $\text{Et}_6\text{Ge}_2\text{Hg}$ im Molverhältnis 1/1 ein, wobei sie (nach Erhitzen auf 100°), ausser Et_3GeX und Hg, $\text{Et}_3\text{GeSnR}_3$ in guten Ausbeuten erhielten Offenbar wurde hier erst R_6Sn_2 gebildet, das dann beim weiteren Erhitzen mit überschüssigem $\text{Et}_6\text{Ge}_2\text{Hg}$ zu $\text{Et}_3\text{GeSnR}_3$ reagierte

(b) Reaktionen von I mit Verbindungen R_2SnX_2 und R_2SnXY

I wurde auch mit einer Reihe Dialkylzinnverbindungen R_2SnX_2 umgesetzt (siehe Tab 2) Es wurde erwartet, dass solche Reaktionen einen neuen Synthese-

TABELLE 2

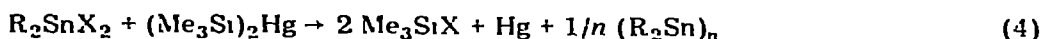
REAKTIONEN VON VERBINDUNGEN R_2SnX_2 MIT $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$

In allen Fällen wurde Benzol als Lösungsmittel verwendet die Reaktionen wurden ohne Bestrahlung durchgeführt

Verbindung R_2SnX_2		Reaktionsbedingungen (h/ $^\circ\text{C}$)	Ausbeute (%)		
R	X		Hg	Me_3SiX	$(\text{R}_2\text{Sn})_n$
Me	OMe	1 5/25	83	83	^a
Et	OMe	0 1/25	95	88	90
Bu	OMe	0 1/25	95	90	89
Ph	OMe	0 1/25	100	> 95	90
Bu	OCOMe	2 5/25	98	90	82
Et	NEt ₂	1/80	98	98	90
Ph	NEt ₂	10/80	95	95	87
Me	Br	0 1/25	82	77	88
Et	Cl	0 1/25	100	95	100
Bu	Cl	1/25	95	90	89
Bu	I	0 1/25	100	> 98	55

^a Wegen Zersetzung nicht bestimmbar

weg für Poly(dialkylzinn)verbindungen nach folgender Gleichung geben konnten

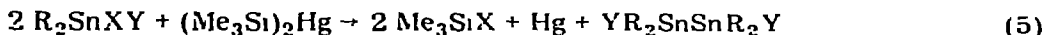


Alle untersuchten Reaktionen liefen in der Tat nach dieser Gleichung ab. Poly(dialkylzinn)verbindungen wurden gebildet, aber massenspektrometrische Untersuchungen [6] zeigten, dass die so unter verschiedenen Versuchsbedingungen erhaltenen Produkte nicht einheitlich waren. Sie bestanden offenbar aus Gemischen von Zinnringen verschiedener Grösse und Zinnketten mit endständigen funktionellen Gruppen (z. B. Me_3Si , Halogen). Eine präparative Trennung solcher Gemische war bisher nicht möglich. Auf anderen Wegen ist es in diesem Laboratorium schon früher gelungen [7], Dialkylzinn-oligomere in der Form von vier- bis neungliedrigen Ringen (jeweils einheitlich) darzustellen.

Auffallend ist die hohe Reaktivität der Dihalogenide, die bei Raumtemperatur reagieren. Wenn $X = NEt_2$ sind die Dialkylstannylverbindungen R_2SnX_2 jedoch genauso wenig reaktiv wie die entsprechenden Trialkylstannylverbindungen R_3SnX . Es ist nicht klar, ob die Reaktionen über Stannylquecksilberverbindungen verlaufen, solche konnten bei Durchführung der Reaktionen bei -50° nicht nachgewiesen werden, obwohl I mit $Me_2Ge(OMe)_2$ unter Bildung von $(Me_2GeHg)_n$ als ziegelrotes Polymeres reagiert. Kuhlein [8] hat schon früher festgestellt, dass $(Et_2GeHg)_n$ und $(Ph_2GeHg)_n$ auch als rote Polymere vorliegen.

Es wurden ausserdem einige Verbindungen $R_2Sn\lambda Y$ eingesetzt (Tab. 3). Dabei lief nur die Reaktion von Bu_2SnCl im Molverhältnis 1/1 ab, bei den anderen Verbindungen musste ein Molverhältnis Zinnverbindung/I von 2/1 genommen werden, um einen vollständigen Verbrauch von I bei Raumtemperatur zu erzielen. Beispielsweise wurde bei $\lambda = OMe$, $Y = Cl$ keine Spur an Me_3SiCl gefunden, nur das Sauerstoffatom wurde vom Silicium angegriffen.

Die Reaktionen laufen wie folgt ab:



($X = OMe, OCOMe, Y = Br, Cl$)

Zwei Reaktionswege sind denkbar, der erste ist

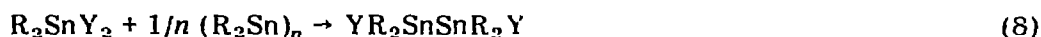
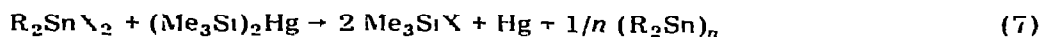


TABELLE 3

REAKTIONEN VON $(Me_3Si)_2Hg$ MIT VERBINDUNGEN $R_2Sn\lambda Y$

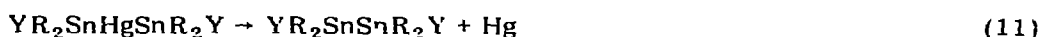
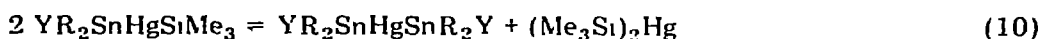
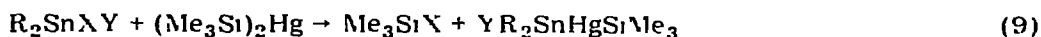
In allen Fällen diente Benzol als Lösungsmittel

Verbindung $R_2Sn\lambda Y$			Molverhältnis Sn/Si	Reaktionsbedingungen (h/°C)	Ausbeute (%)				
R	λ	Y			Me_3SiX	Me_3SiY	Hg	$R_4Sn_2Y_2$	$(R_2Sn)_n$
Et	OMe	Br	2/1	1/25	90		≥ 95	73	
Et	OCOMe	Cl	2/1	0,5/25	89		90	≥ 70	
Bu	OMe	Cl	2/1	1/25	≥ 98		90	94	
Su	Cl	I	1/1	0,1/25	80	≥ 98	90		80



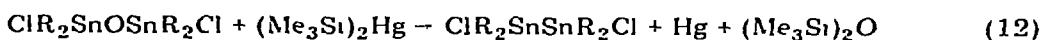
Unter den in Tab 3 angegebenen Bedingungen läuft Reaktion 8 nicht ab, bei etwas höheren Temperaturen läuft sie sogar in entgegengesetzter Richtung [9] Ausserdem reagieren Verbindungen R_2SnXY fast immer als solche und nicht als ein Gemisch aus R_2SnX_2 und R_2SnY_2 [10], so dass dieser Reaktionsweg mit ziemlicher Sicherheit auszuschliessen ist

Der zweite denkbarer Weg wäre



Das zurückgebildete I reagiert dann mit dem zweiten Mol R_2SnXY $ClBu_2SnSnBu_2Cl$ reagiert nicht mit I beim kurzen Erwärmen, obwohl Bu_2SnCl_2 eine exotherme Reaktion zeigt, Modelle zeigen, dass sterische Gründe für das Verhaltensunterschied verantwortlich sind Die niedrigere Reaktivität von $ClBu_2SnSnBu_2Cl$ spricht wiederum für eine Synchronreaktion an beiden Chloratomen bei R_2SnCl_2

Die Dizinndihalogenide können durch Reduktion der entsprechenden Stannoxane mit I in guten Ausbeuten erhalten werden, diese Reaktion dürfte wie die der halogenfreien Stannoxane ablaufen



In der oben erwähnten Arbeit [5] setzte Vyazankin auch Et_2SnCl_2 und $Et_2Sn(OMe)_2$ mit Et_6Ge_2Hg im Molverhältnis 1/2 um und erhielt dabei $Et_2Sn(GeEt_3)_2$ in guter Ausbeute Wahrscheinlich wurde zunächst $(Et_2Sn)_n$ gebildet, das bei weiterem Erhitzen mit überschüssigem Et_6Ge_2Hg zum gefundenen Endprodukt reagierte Während der vorliegenden Arbeiten wurde gezeigt, dass I und $(R_3Ge)_2Hg$ immer auf gleiche Weise mit Organozinnverbindungen reagieren

(c) Reaktionen von I mit R_2SnX_2 als Quelle für "Dialkylstannylene"

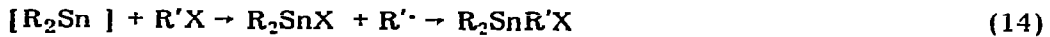
Da diese Reaktionen, wie oben erwähnt ohne nachweisbares Auftreten von Stannylquecksilberverbindungen ablaufen, was es von Interesse zu untersuchen, ob dabei "Dialkylstannylene" auftreten diese sollten sich mittels einer Einschleppreaktion nachweisen lassen Reaktionen dieser Art werden zu Zt in diesem Laboratorium untersucht, dabei dient u a $(ClBu_2Sn)_2$ als "Stannylene" Quelle [9]

Als Reaktionspartner wurden Alkylhalogenide gewählt, die wie folgt reagieren sollten



Es wurden eine Reihe solcher Umsetzungen unter verschiedenen Arbeitsbedingungen und mit verschiedenen Alkylhalogeniden durchgeführt, dabei wurden

hauptsächlich $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ und Bu_2SnCl_2 verwendet. In nur einem Falle, wo $\text{R}'\text{X} = \text{Methyljodid}$, wurde das erwünschte Trialkylzinnhalogenid (Bu_2SnMeI) in guter Ausbeute erhalten. In allen anderen Fällen lagen die Ausbeuten an Zinnhalogenid unter 20%, meistens sogar unter 10%. Dass Methyljodid hier eine Ausnähme bildet, liegt wahrscheinlich an seiner Dissoziation, die langsam bei Raumtemperatur stattfindet. Andere Autoren haben berichtet, dass auch Zinn(II)-dialkoxide mit Alkyljodiden reagieren, aber nicht mit den entsprechenden Chloriden und Bromiden [11]. Reaktion 13 konnte entweder synchron oder über radikalischen Zwischenstufen ablaufen.



Die Rekombination von *t*-Butylradikalen mit Stannylradikalen ist noch nicht beobachtet worden [12], obwohl Methylradikale zur Rekombination mit Stannylradikalen fähig sind. *t*-Butyljodid reagierte nicht mit I in gewünschtem Sinne, dies konnte ein Hinweis dafür sein, dass Einschleppreaktionen von "Stannylenen" nach Gl. 14 ablaufen.

Es wurde darauf verzichtet, die nach Gl. 4 gebildeten Poly(dialkylzinn)verbindungen auf ihre Eignung als "Stannylene" Quelle zu überprüfen, da zu diesem Zeitpunkt Untersuchungen dieser Art in diesem Laboratorium bereits mit Erfolg durchgeführt werden [13].

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. PMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60D Spektrometer und Massenspektren mit einem Varian MAT CH 5 Spektrometer aufgenommen.

Im Regelfall wurden 5–10 mmol I mit der entsprechenden Menge Organozinnverbindung umgesetzt.

Die Reaktionen wurden wie folgt durchgeführt:

(a) *Nichtphotolytische Reaktionsbedingungen* Zu einer Lösung von I in Benzol oder HMPT wurde die Organozinnverbindung zugegeben, das Reaktionsgemisch wurde so lange gerührt bzw. erhitzt, bis es farblos war bzw. bis bei Luftoxidation einer kleinen Probe kein Quecksilber abgeschieden wurde. Die Ausbeute an Quecksilber wurde durch Wiegen festgestellt (bei der Reaktion mit Ph_3SnOMe war dies nicht möglich, da das Quecksilber nicht von dem Ph_6Sn_2 quantitativ zu trennen war). Die Ausbeute an Me_3SiX wurde durch Integration des PMR-Spektrums ermittelt. Leichtflüchtige Komponenten (hauptsächlich Me_3SiX und Benzol) wurden vom Produktgemisch entfernt und mittels GLC untersucht, um die Identität von Me_3SiX sicherzustellen (es wurden Retentionsindizes auf jeweils zwei verschiedenen Säulen bestimmt) und um siliciumhaltige Nebenprodukte (meistens $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$) zu identifizieren. Der schwerflüchtige Rückstand (Di- oder Polyzinnverbindungen, ggf. HMPT) wurde nochmals mittels PMR auf Trimethylsilylreste und Spuren an Ausgangsstoffen geprüft. Mittels einer Jodtitration in Benzol wurde die Ausbeute an R_6Sn_2 bzw. $(\text{R}_2\text{Sn})_n$ bestimmt (bei Me_6Sn_2 konnte ein zweiter Wert für die Ausbeute aus dem PMR-Spektrum erhalten werden).

(b) *Photolytische Reaktionsbedingungen* Ein Gemisch aus I und der Zinn-

Verbindung in Benzol wurde so lange mit einer Tageslichtlampe (Philips HPL 125) bestrahlt, bis die Lösung farblos war. Das Produktgemisch wurde untersucht, wie oben beschrieben.

Nachfolgend werden einige Versuche, stellvertretend für die übrigen, beschrieben.

Reaktion von I mit Triphenylzinnmethoxid

Zu Triphenylzinnmethoxid (2,86 g, 7,5 mMol) in Benzol (5 ml) wurde eine benzolische Lösung von I (4,1 ml, 3,75 mMol) zugegeben. Es fand eine exotherme Reaktion statt, amorphes Quecksilber und ein grauer Festkörper II (1,8 g, Fp 220-230°) wurden ausgeschieden. Von der farblosen Lösung wurden die flüchtigen Bestandteile abgesaugt, ein etwas grauer Festkörper III (0,6 g, Fp 140-150°) wurde erhalten. Umkristallisation von II und von III ergab einen farblosen Festkörper, Fp 229-232° (Lit. [14] für Ph_6Sn_2 , 230-234°). Titration mit Jod in Benzol ergab Triphenylzinnjodid (Fp 115-118°, Lit. [15] 117-119°) als einziges Produkt. Die flüchtigen Bestandteile des Produktgemisches wurden mittels PMR und GLC als Me_3SiOMe (ca. 96%, PMR $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 0,04, $\delta(\text{CH}_3\text{O})$ 3,31 ppm) und $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ (ca. 4%, PMR $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 0,05 ppm) identifiziert.

Reaktion von I mit Bis(triäthylzinn)oxid

$(\text{Et}_3\text{Sn})_2\text{O}$ (5,94 g, 11,6 mMol) und I in Benzol (7,1 ml Lösung, 5,8 mMol I) wurden gemischt. Nach 5 min erfolgte eine exotherme Reaktion, Hg (1,1 g, 95%) fiel aus. Flüchtige Bestandteile wurden an der Wasserstrahlpumpe entfernt und mittels PMR und GLC untersucht, nur Benzol konnte nachgewiesen werden. Eine Vakuumdestillation des Rückstandes ergab zwei Fraktionen, Kp 75°/9 mm Hg und 120-140°/9 mm Hg. Die erste Fraktion (3,4 g, PMR $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ -0,03 ppm) wurde als $\text{Me}_3\text{SiOSnEt}_3$ (Lit. [16] Kp 52°/1 mm Hg, $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ -0,03 ppm) identifiziert (ber. für $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{OSiSn}$: C, 36,65, H, 8,15%, gef. C, 37,61, H, 8,39%). Die zweite (siliciumfreie) Fraktion (2,6 g) wurde mittels GLC als Et_6Sn_2 identifiziert und einer Jodtitration unterworfen (Jodverbrauch 92%).

Reaktion von I mit Hexamethyldistannan

Ein Gemisch aus I (3 ml benzolische Lösung, 2,5 mMol) und Me_6Sn_2 (0,52 ml, 0,82 g, 2,5 mMol) wurde mit einer Tageslichtlampe (Philips HPL 125) so lange bestrahlt, bis die Lösung farblos war (0,5 h). Hg (0,48 g, 2,4 mMol) wurde abgeschieden. Mittels GLC wurde gezeigt, dass das Produktgemisch ausser Me_6Sn_2 eine zweite Verbindung (ca. 88%) enthält. PMR $\delta(\text{CH}_3\text{Sn})$ 0,04 ppm, $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-\text{H})$ 48,0 Hz, $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 0,23 ppm, $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}-\text{Si}-\text{H})$ 32,0 Hz, Flächenverhältnis der Resonanzen 1/1. Destillation des Produktgemisches von einem grösseren Ansatz ergab reines $\text{Me}_3\text{SiSnMe}_3$, Kp 143-145° (Lit. [17] 144-146°, ber. für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SiSn}$: C, 30,42, H, 7,61%, gef. C, 30,20, H, 7,39%).

Reaktion von I mit Diphenylzindimethoxid

Unter Rühren wurde bei 20° eine benzolische Lösung von I (9,1 ml, 5,4 mMol) zu einer Suspension von $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (1,85 g, 5,4 mMol) in Benzol (5 ml) zugetropft. Es fand eine exotherme Reaktion statt, Hg (1,08 g, 100%) wurde ausgeschieden. Mittels PMR und GLC wurde Me_3SiOMe als einziges siliciumhaltiges Produkt nachgewiesen. Nach Entfernung der flüchtigen Bestand-

teilen blieb ein braunlicher kristalliner Festkörper (1,35 g) zurück, der sich oberhalb von 230° zersetzte. Nach Umkristallisation lag der Zersetzungspunkt bei 268° (Lit. [18] für $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6$ 270°). Analysenwerte ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Sn}$: C, 52,80, H, 3,66%, gef.: C, 52,41, H, 3,64%. Eine Jodtitration ergab nur Diphenylzinnjodid, Fp. 70-71° (Lit. [19] 72-73°).

Reaktion von I mit Dibutylzinnchloridmethoxid

Ein Gemisch aus I (6,2 ml benzolische Lösung, 5,15 mmol) und $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})\text{Cl}$ (3,1 g, 10,3 mmol, aus Bu_2SnCl_2 und $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$) reagierte langsam (1 h) bei Raumtemperatur unter Ausscheidung von Hg (1,01 g, 98%). Die flüchtigen Bestandteile wurden entfernt und mittels PMR und GLC untersucht, ausser Benzol war nur Me_3SiOMe vorhanden. Zurück blieb $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ als farbloses Öl (2,6 g, 94%) das nach Umkristallisation aus Hexan bei -40° einen Fp. von 26-28° zeigte (Lit. [20] 25-27°). Das reine Produkt wurde mit Luftsauerstoff behandelt, $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}$ (Fp. 109-110°, Lit. [21] 112°) wurde gebildet.

Reaktion von "Dibutylstannylene" mit Methyljodid

Zu einem Gemisch aus I (10 ml benzolische Lösung, 5 mmol), n-Hexan (7 ml) und Methyljodid (1,55 ml, 25 mmol) wurde bei -15° Dibutylzinn-dimethoxid (5 mmol) in Hexan (7 ml) getropft. Anschliessend liess man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen und entfernte die leichtflüchtigen Bestandteile an der Wasserstrahlpumpe. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert und Bu_2SnMe_2 als farblose Flüssigkeit (Kp. 65°/10⁻² mm Hg, Lit. [22] Kp. 82°/0,4 mm Hg, 1,2 g, 64%) erhalten. PMR: $\delta(\text{CH}_3\text{Sn})$ 0,7 ppm, $^2J(^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ 52,0 Hz. Die Eigenschaften der Verbindung waren identisch mit denen einer authentischen Probe, dargestellt nach Literaturvorschrift [22].

Dank

Ich danke Prof. Dr. W. P. Neumann für wertvolle Diskussionen. Ferner danke ich Fräulein Ch. Kummert für die geschickte experimentelle Mitarbeit, Frau A. Danzmann für die Aufnahme von PMR-Spektren, Frau C. Zweig für die Aufnahme von Massenspektren, und Herrn H. Kramer für die Durchführung von gaschromatographischen Untersuchungen.

Literatur

- 1 T. N. Mitchell, *J. Organometal. Chem.* 22 (1970) C25
- 2 T. N. Mitchell, *J. Organometal. Chem.* 38 (1972) 17
- 3 G. Neumann und W. P. Neumann, *J. Organometal. Chem.* 42 (1972) 293
- 4 T. N. Mitchell, *J. Organometal. Chem.* 71 (1974) 27. M. Lebrun, W. P. Neumann und F. Werner, unveröffentlicht. F. Werner, Dissertation Univ. Dortmund 1974
- 5 O. A. Kruglaya, B. I. Petrov, G. N. Bortnikov und N. S. Vjazankin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* (1971), 2242
- 6 T. N. Mitchell und H. P. Ritter, unveröffentlicht
- 7 U. Blaukat, Dissertation Univ. Dortmund 1971. W. P. Neumann, J. Pedan und R. Sommer, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 694 (1966) 9
- 8 K. Kühlein, Dissertation Univ. Gießen 1966
- 9 W. P. Neumann und U. Schröer, *Angew. Chem.* im Druck
- 10 A. C. Chapman, A. G. Davies, P. G. Harrison und W. McFarlane, *J. Chem. Soc. C* (1970) 821
- 11 I. Wakeshima und I. Kuima, *J. Organometal. Chem.* 76 (1974) 37

12 M Lehnig, Privatmitteilung.

13 A. Schwarz Dissertation Univ Dortmund, 1975

14 C Tamborski, F E Ford und E J Soloski, J Org Chem 28 (1963) 181

15 H Gilman und S D Rosenberg J Org. Chem 18 (1953) 680

16 H Schmidbaur und H Hussek J Organometal. Chem 1 (1964) 224

17 H. Schumann und S Ronecker Z Naturforsch B 22 (1967) 452

18 W P Neumann und K König, Angew. Chem 74 (1962) 215

19 W P Neumann und J Pedarü Justus Liebigs Ann. Chem 672 (1964) 34

20 A K. Sawyer und H.G Kuvvila, J Amer Chem Soc. 85 (1963) 1010

21 D L Alleston, A G Davies M Hancock und R F M White J Chem. Soc (1963) 5469

22 D Seyferth J Org. Chem 22 (1957) 1599