

## 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

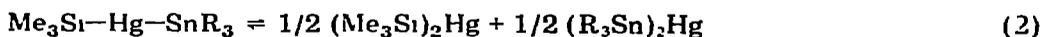
Reaktionen zwischen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$  und Triorganozinnverbindungen finden stets im Molverhältnis 1/2 statt, dabei werden Hexaorganodistannane in hohen Ausbeuten gebildet. Dagegen reagieren Diorganozinnverbindungen normalerweise im Molverhältnis 1/1 unter Bildung der entsprechenden 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

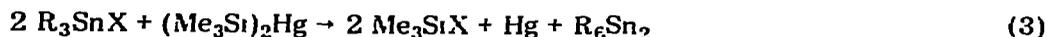
Reaktionen zwischen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$  (1) und Triorganozinnverbindungen  $\text{R}_3\text{SnX}$  finden stets im Molverhältnis 1/2 statt [1]. Der Mechanismus dieser Reaktion ist für  $\lambda = \text{OMe}$  bereits eingehend untersucht worden [2], sie verläuft in zwei Stufen




---

\* Teil der Habilitationsarbeit Dortmund 1973

Während sich das  $(R_3Sn)_2Hg$  oberhalb von  $0^\circ$  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  $80^\circ$  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/°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	<sup>a</sup>	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 <sub>3</sub>	0 2/25	95	98	92
Bu	OSnBu <sub>3</sub>	0 2/25	90	97	97
Et	OSiMe <sub>3</sub>	8/80	88	70	65
Bu	OSiMe <sub>3</sub>	16/80	84	72	76
Me	NEt <sub>2</sub>	3/80	95	90	88
Et	NEt <sub>2</sub>	18/80	87	92	77
Et	NEt <sub>2</sub>	0 1/60 <sup>b</sup>	100	90	75
Me	Cl	8/80	100	80	74
Me	Br	0 75/25 <sup>b</sup>	96	90	90
Bu	Cl	0 2/25 <sup>b</sup>	88	88	65
Me	H	0 3/50 <sup>b</sup>	100	<sup>c</sup>	80
Me	H	0 3/25 <sup>d</sup>	100	95	98
Me	SnMe <sub>3</sub>	0 5/25 <sup>b e</sup>	95	88	
Me	SnMe <sub>3</sub>	0 3/25 <sup>d e</sup>	100	65	35

<sup>a</sup> Nicht bestimmbar <sup>b</sup> Lösungsmittel HMPT (sonst Benzol) <sup>c</sup> Als Gas entwichen und nicht bestimmt.  
<sup>d</sup> Bei Bestrahlung mit einer Tageslichtlampe (Philips HPL 125) <sup>e</sup> 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  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  (Molverhältnis 1/1),  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  und  $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$  (Molverhältnis 1/2) unter folgenden Bedingungen durchgeführt (a) in HMPT, (b) in Benzol bei  $80^\circ$ , (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  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  zu mehr als 90%  $\text{Me}_3\text{SiSnMe}_3$ , in Benzol beim Bestrahlen und bei  $80^\circ$  werden  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$  und  $\text{Me}_6\text{Si}_2$  im Verhältnis 1/2/1 gebildet Die Reaktion von I mit  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  in HMPT ergibt ca 90%  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  wird als HMPT-Komplex isoliert Bei den restlichen Reaktionen wird zwar  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  in unterschiedlichen Mengen als Hauptprodukt gefunden, aber von wechselnden Mengen an Nebenprodukten begleitet I reagiert mit  $\text{Me}_3\text{SnH}$  unter Bestrahlung ohne das Auftreten von Nebenprodukten Die Reaktionsgeschwindigkeiten bei allen Bestrahlungsversuchen deuteten auf eine Radikalkettenreaktion hin

Die Reaktion von I mit  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  verdient besondere Beachtung, Vyazankin et al [5] setzten eine Reihe von Verbindungen  $\text{R}_3\text{SnX}$  mit  $\text{Et}_6\text{Ge}_2\text{Hg}$  im Molverhältnis 1/1 ein, wobei sie (nach Erhitzen auf  $100^\circ$ ), ausser  $\text{Et}_3\text{GeX}$  und Hg,  $\text{Et}_3\text{GeSnR}_3$  in guten Ausbeuten erhielten Offenbar wurde hier erst  $\text{R}_6\text{Sn}_2$  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 $\text{R}_2\text{SnX}_2$ und $\text{R}_2\text{SnXY}$

I wurde auch mit einer Reihe Dialkylzinnverbindungen  $\text{R}_2\text{SnX}_2$  umgesetzt (siehe Tab 2) Es wurde erwartet, dass solche Reaktionen einen neuen Synthese-

TABELLE 2

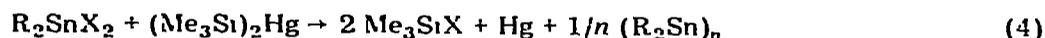
REAKTIONEN VON VERBINDUNGEN  $\text{R}_2\text{SnX}_2$  MIT  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ 

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

Verbindung $\text{R}_2\text{SnX}_2$		Reaktionsbedingungen (h/ $^\circ\text{C}$ )	Ausbeute (%)		
R	X		Hg	$\text{Me}_3\text{SiX}$	$(\text{R}_2\text{Sn})_n$
Me	OMe	1 5/25	83	83	<sup>a</sup>
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 <sub>2</sub>	1/80	98	98	90
Ph	NEt <sub>2</sub>	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

<sup>a</sup> Wegen Zersetzung nicht bestimmbar

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

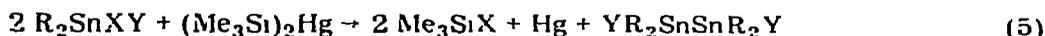


Alle untersuchten Reaktionen liefen in der Tat nach dieser Gleichung ab. Poly(dialkylzinn)verbindungen wurden gebildet, aber massenspektrometrische Untersuchungen [6] zeigten, dass die so unter verschiedenen Versuchsbedingungen erhaltenen Produkte nicht einheitlich waren. Sie bestanden offenbar aus Gemischen 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  $-50^\circ$  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

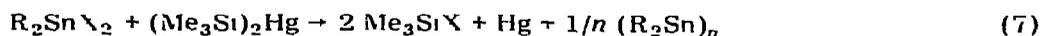


TABELLE 3

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

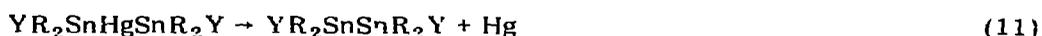
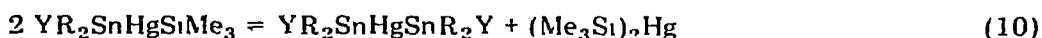
In allen Fällen diente Benzol als Lösungsmittel

Verbindung $R_2Sn\lambda Y$			Molverhältnis Sn/Si	Reaktionsbedingungen (h/°C)	Ausbeute (%)				
R	$\lambda$	Y			$Me_3Si\lambda$	$Me_3SiY$	Hg	$R_2Sn_2Y_2$	$(R_2Sn)_n$
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  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  verwendet. In nur einem Falle, wo  $\text{R}'\text{X} = \text{Methyljodid}$ , wurde das erwünschte Trialkylzinnhalogenid ( $\text{Bu}_2\text{SnMeI}$ ) 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 dieser Untersuchung 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  $\text{Ph}_3\text{SnOMe}$  war dies nicht möglich, da das Quecksilber nicht von dem  $\text{Ph}_6\text{Sn}_2$  quantitativ zu trennen war). Die Ausbeute an  $\text{Me}_3\text{SiX}$  wurde durch Integration des PMR-Spektrums ermittelt. Leichtflüchtige Komponenten (hauptsächlich  $\text{Me}_3\text{SiX}$  und Benzol) wurden vom Produktgemisch entfernt und mittels GLC untersucht, um die Identität von  $\text{Me}_3\text{SiX}$  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  $\text{R}_6\text{Sn}_2$  bzw.  $(\text{R}_2\text{Sn})_n$  bestimmt (bei  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  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  $\text{Ph}_6\text{Sn}_2$ , 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  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  (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  $\text{Et}_6\text{Sn}_2$  identifiziert und einer Jodtitration unterworfen (Jodverbrauch 92%).

#### *Reaktion von I mit Hexamethyldistannan*

Ein Gemisch aus I (3 ml benzolische Lösung, 2,5 mMol) und  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  (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  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$  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  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  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  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  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  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  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  $\text{Bu}_2\text{SnMe}_2$  als farblose Flüssigkeit (Kp. 65°/10<sup>-2</sup> 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 Pedan 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