

## ÜBER DIE ZINN-ALKYLIERUNG STERISCH GEHINDERTER STANNA-HETEROCYCLEN: SYNTHESE VON TRI-t-BUTYLZINN-ELEMENTVERBINDUNGEN

D. HÄNSSGEN\*, P. REUTER und G. DÖLLEIN

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität D-5300 Bonn (B.R.D.)*

(Eingegangen den 24. Juni 1986)

### Summary

Lithium tri-*t*-butyltin chalcogenides  $t\text{-Bu}_3\text{SnXLi}$  (IIa, b) were synthesized by Sn-alkylation of the sterically hindered stanna heterocycles  $(t\text{-Bu}_2\text{SnX})_n$  (Ia, b) with  $t\text{-BuLi}$  (a: X = O,  $n = 3$ ; b: X = S,  $n = 2$ ). In the presence of TMEDA the addition compound  $t\text{-Bu}_3\text{SnSLi} \cdot \text{TMEDA}$  is formed. Hydrolysis of IIa, b yields the corresponding hydrochalcogenides  $t\text{-Bu}_3\text{SnOH}$  (IIIa) and  $t\text{-Bu}_3\text{SnSH}$  (IIIb), respectively. IIIb is the first tin hydrosulfide with a stable Sn–S–H bond. On heating IIIa or b, condensation to the symmetrically substituted tin chalcogenides  $(t\text{-Bu}_3\text{Sn})_2\text{X}$  takes place. Mixed-substituted tin chalcogenides,  $t\text{-Bu}_3\text{SnXSnMe}_3$ , were obtained by the transamination of IIIa, b with  $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$  or by metathesis of IIa, b with  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ . Acyl, ammonium, and hydrogen chlorides react with IIa, b to give  $t\text{-Bu}_3\text{SnCl}$  in good yields.

### Zusammenfassung

Lithium-tri-*t*-butylzinnchalkogenide,  $t\text{-Bu}_3\text{SnXLi}$  (IIa, b) wurden durch Sn-Alkylierung der sterisch gehinderten Stanna-Heterocyclen  $(t\text{-Bu}_2\text{SnX})_n$  (Ia, b) mit  $t\text{-BuLi}$  synthetisiert (a: X = O,  $n = 3$ ; b: X = S,  $n = 2$ ). In Gegenwart von TMEDA bildet sich die Additionsverbindung  $t\text{-Bu}_3\text{SnSLi} \cdot \text{TMEDA}$ . Hydrolyse von IIa, b führt zur Bildung der korrespondierenden Hydrochalkogenide  $t\text{-Bu}_3\text{SnOH}$  (IIIa) bzw.  $t\text{-Bu}_3\text{SnSH}$  (IIIb), dem ersten Hydrosulfid mit stabiler Sn–S–H-Bindung. Beim Erhitzen kondensieren IIIa, b zu den symmetrisch-substituierten Zinnchalkogeniden  $(t\text{-Bu}_3\text{Sn})_2\text{X}$ . Gemischt-substituierte Zinnchalkogenide  $t\text{-Bu}_3\text{SnXSnMe}_3$  wurden durch Transaminierung von IIIa, b mit  $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$  oder durch doppelte Umsetzung von IIa, b mit  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  erhalten. Chloride RCl (R = H,  $\text{NH}_4$  oder Acyl) reagieren mit IIa, b in guten Ausbeuten zu  $t\text{-Bu}_3\text{SnCl}$ .

## Einleitung

Cyclisch oligomere Germanium- und Zinnchalkogenide  $(R_2EX)_n$  ( $E = \text{Ge}$  bzw.  $\text{Sn}$ ;  $X = \text{O}$  oder  $\text{S}$ ) werden durch Organo-Lithiumverbindungen  $\text{LiR}'$  unter Ringspaltung am Metall alkyliert. Germaniumchalkogenide ergeben Lithium-triorganylgermaniumchalkogenide  $R_2R'\text{GeXLi}$  [1,2], während Zinnchalkogenide in einem Zweistufenprozess über nicht isolierbares  $R_2R'\text{SnXLi}$  zu Tetraorganylstannanen  $R_2R'_2\text{Sn}$  und Lithiumchalkogenid weiterreagieren [3,4].

In vorangegangenen Versuchen zur Sn-Alkylierung von Tetraminostannanen  $(R_2N)_4\text{Sn}$  mit Lithiumalkylen konnten wir zeigen [5], dass der Alkylierungsgrad am Zinn durch Wahl der Stickstoff-Substituenten  $R$  gesteuert werden kann. Beispielsweise liefert die Umsetzung von  $t\text{-BuLi}$  mit der *Methyl*verbindung  $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Sn}$  unter Dialkylierung das Di-*t*-butyldiaminostannan  $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ , während sie beim (sterisch anspruchsvolleren) *Ethyl*derivat  $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Sn}$  auf der Stufe des Mono-Substitutionsproduktes  $t\text{-BuSn}(\text{NEt}_2)_3$  stehenbleibt. Die Erstsynthese des  $t\text{-BuSn}(\text{NEt}_2)_3$  eröffnet nun einen Zugang zu weiteren Mono-*t*-butyl-Zinn-Elementverbindungen, die zuvor wegen der extremen Thermolabilität des korrespondierenden Chlorids  $t\text{-BuSnCl}_3$  nicht aus diesem via "klassischer" Metathese-Reaktion zugänglich waren\*.

In Fortsetzung unserer Alkylierungsexperimente an sterisch gehinderten Zinn-Elementverbindungen haben wir nun die Reaktionen von Lithiumalkylen  $\text{LiR}'$  mit Stanna-Heterocyclen  $(t\text{-Bu}_2\text{SnX})_n$  ( $X = \text{O}, \text{S}$  oder  $\text{NH}$ ) untersucht. Ziel war, Lithiumsalze des Typs  $t\text{-Bu}_2R'\text{SnXLi}$  (II) herzustellen und zu derivatisieren.

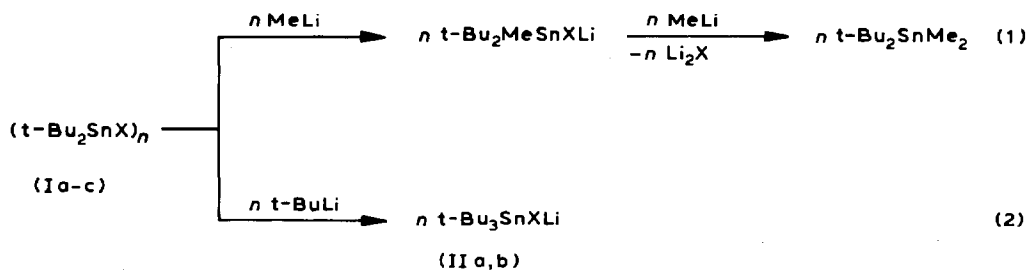
## Ergebnisse und Diskussion

Lithium-triorganylzinnchalkogenide  $R_3\text{SnXLi}$  ( $X = \text{O}$  oder  $\text{S}$ ), deren Kondensationsreaktionen mit Organometallhalogeniden präparativ vielfältig genutzt wurden, sind nach zwei Verfahren zugänglich: Die Oxide  $R_3\text{SnOLi}$  entstehen praktisch quantitativ bei der Reaktion von Lithiumalkylen mit Hexalkyldistannoxanen [9], die Sulfide  $R_3\text{SnSLi}$  bilden sich in ähnlich hoher Ausbeute beim Schwefel-Abbau mit Lithium-triorganylstannanen [10,11]. Lithiumtriorganozinnimide des Typs  $R_3\text{Sn-NHLi}$  wurden bislang noch nicht hergestellt.

Eigene Versuche, durch nucleophile Ringspaltung von Ia–c mit Lithiummethyl nach Gl. 1 zu gemischt-subst. Lithiumsalzen des Typs  $t\text{-Bu}_2\text{MeSnXLi}$  zu gelangen, verliefen unbefriedigend. Wegen mangelnder sterischer Abschirmung am Zinnatom erfolgt hier durch Weiterreaktion zweifache Methylierung, und es entstehen Produktgemische aus  $t\text{-Bu}_2\text{SnMe}_2$ , nicht umgesetztem Ia–c und Lithiumchalkogenid bzw. Lithiumimid.

Die Zweitalkylierung am Zinn ist demnach gegenüber der Monoalkylierung thermodynamisch begünstigt. Erwartungsgemäss bildet sich daher auch bei der Umsetzung von Ia–c mit der doppelt molaren Menge Lithiummethyl nach Gl. 1  $t\text{-Bu}_2\text{SnMe}_2$  als Hauptprodukt. Umsetzungen der Stanna-Heterocyclen Ia, b mit Lithium-*t*-butyl verlaufen demgegenüber – auch bei Verwendung von Lithium-Re-

\* Cyclische Mono-*t*-butyl-Zinn-Elementverbindungen vom Stannatran-Typ wurden erstmals von Tzschach, Jurkschat et al. durch Reaktion von  $(t\text{-BuPhSnO})_n$  mit Triethylamin-Derivaten  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{XH})_3$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{COO}$  oder  $\text{CONR}$ ) hergestellt [6–8].



- (a: X = O, n = 3 ;  
 b: X = S, n = 2 ;  
 c: X = NH, n = 3)

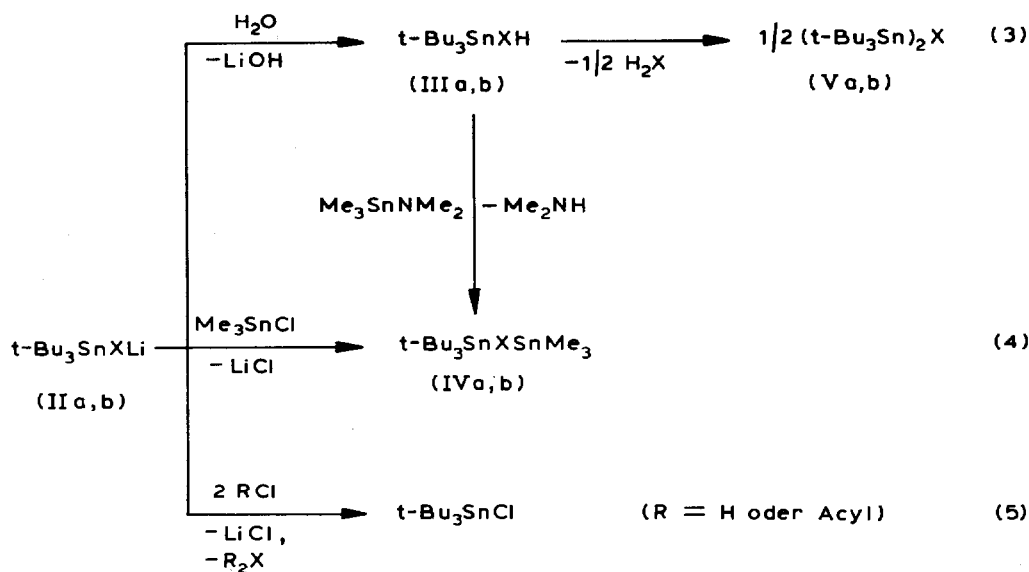
agenz im Überschuss – stets unter Monosubstitution. Es entstehen die Lithiumchalkogenide  $t\text{-Bu}_3\text{SnXLi}$  (IIa, b) in nahezu quantitativen Ausbeuten. Ic wird durch  $t\text{-BuLi}$  nicht alkyliert. Stattdessen bildet sich unter Deprotonierung der NH-Funktionen ein *N*-Lithio-imid der Bruttoformel  $t\text{-Bu}_2\text{SnNLi}$ , dessen Konstitution z.Z. noch untersucht wird.

Das unterschiedliche Verhalten von Ic gegenüber MeLi und  $t\text{-BuLi}$  lässt sich durch die Annahme zweier Parallel-Reaktionen mit unterschiedlicher freier Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  plausibel interpretieren: Bei der Umsetzung von Ic mit ("sterisch anspruchslosem") MeLi ist  $\Delta G^\ddagger(\text{Alk.}) < \Delta G^\ddagger(\text{Depr.})$ , so dass die Sn-Alkylierung kinetisch begünstigt ist. Ist aber  $\Delta G^\ddagger(\text{Depr.}) < \Delta G^\ddagger(\text{Alk.})$ , was bei der analogen Reaktion mit "sterisch Anspruchsvollerem"  $t\text{-BuLi}$  angenommen werden darf, erfolgt ein Angriff auf die Molekül-Peripherie, und es resultiert Deprotonierung. Hinzu kommt, dass die Deprotonierung der NH-Funktionen die negative Ladungsdichte am Ringsystem erhöht, wodurch nucleophile Sn-Alkylierungen weiter erschwert werden.

Wasser hydrolysiert IIa, b nach Gl. 3 zu den Hydrochalkogeniden IIIa, b. Bemerkenswerte, von der "Norm" homologer Verbindungen abweichende Eigenschaften dieser Verbindungen sind die monomere Konstitution in Lösung (kryoskopisch, Benzol) und die geringe Kondensationstendenz sowohl in Lösung als auch in Reinsubstanz [12]. Letzteres gilt insbesondere für das Hydrosulfid IIIb, dem ersten Beispiel einer Verbindung mit beständiger Sn–S–H-Atomsequenz [13,14].

Transaminierungen von IIIa, b mit  $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$  führen in glatter Reaktion zu den gemischt-subst. Zinnchalkogeniden (IVa, b). Die Bildung symmetrisch-subst. Derivate wird nicht beobachtet. Kondensations-Gleichgewichte,  $2 t\text{-Bu}_3\text{SnXH} \rightleftharpoons (t\text{-Bu}_3\text{Sn})_2\text{X} + \text{H}_2\text{X}$ , die z.B. für Zinnhydroxide mit längerem Alkylresten charakteristisch sind [12], lassen sich somit ausschließen. Erst beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus und unter den Bedingungen der Massenspektroskopie (Elektronenstossmethode) kondensieren IIIa, b nach Gl. 3 zu den Chalkogeniden Va, b, von denen Vb erstmals hergestellt wurde.

Die gemischt-subst. Zinnchalkogenide IVa, b bilden sich auch bei der Reaktion von IIa, b mit  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ . Während IIa bereits bei Raumtemperatur rasch abreagiert, verläuft die Kondensation mit IIb auch bei erhöhter Temperatur nur sehr langsam.



Eine signifikante Erhöhung der Reaktivität erfährt Iib, wenn es als TMEDA-Addukt  $\text{t-Bu}_3\text{SnSLi} \cdot \text{TMEDA}$  (VI) eingesetzt wird (Herstellung analog Gl. 2 in Gegenwart von mindestens 2 mol TMEDA).  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  setzt sich dann bereits bei  $20^\circ\text{C}$  glatt und vollständig um. Gegenüber dem TMEDA-freien Lithiumsalz Iib bietet VI zudem den Vorteil besserer Löslichkeit und grösserer thermischer Stabilität. Selbst mehrstündiges Erhitzen auf  $80^\circ\text{C}$  bewirkt keinen Zerfall nach  $2 \text{ t-Bu}_3\text{SnLi} \rightarrow (\text{t-Bu}_3\text{Sn})_2\text{S} + \text{Li}_2\text{S}$  [10], so dass Kondensationen in Analogie zu Gl. 4 problemlos auch bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden können.

Umsetzungen von Iia, b mit Chlorwasserstoff oder Säurechloriden im molaren Verhältnis 1/2 führen zur Spaltung der Zinn-Chalkogen-Bindung und Bildung von  $\text{t-Bu}_3\text{SnCl}$  (Gl. 5). Im Falle von Iia gelingt die Überführung in das Chlorid auch mit wässriger Ammoniumchlorid-Lösung. Das Verfahren ist zur Herstellung von  $\text{t-Bu}_3\text{SnCl}$  brauchbar.

$\text{t-Bu}_3\text{SnCl}$  wurde zuerst verifizierbar von Kandil und Allred [15] über die Reaktionsfolge



hergestellt. Das Verfahren liefert Substanzgemische, aus denen  $\text{t-Bu}_3\text{SnCl}$  mit Hilfe der Säulenchromatographie isoliert werden muss. Die Synthese nach Gl. 5 ergibt demgegenüber sofort analysenreines  $\text{t-Bu}_3\text{SnCl}$  in Ausbeuten  $> 80\%$ .

### Experimentelles

*Analytisches.* Mikroelementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360, EM 390; Bruker WH 90. IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. Massenspektren (Elektronenstossmethode): Kratos MS 30 und VG 12-250.

**Ausgangsmaterialien.** t-BuLi (1.6 M in n-Pentan), MeLi (1.6 M in Ether), Me<sub>3</sub>SnCl und TMEDA waren Handelsware; Me<sub>3</sub>SnNMe<sub>2</sub> [16], (t-Bu<sub>2</sub>SnS)<sub>2</sub> [17], (t-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> [18] und (t-Bu<sub>2</sub>SnNH)<sub>3</sub> [19] wurden in Anlehnung an die Literatur hergestellt.

*Lithium-tri-t-butylzinnoxid (IIa)*

Zu einer Suspension von 2.25 g (3.01 mmol) (t-Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>3</sub> (Ia) in 30 ml Diethylether werden bei -70°C 5.7 ml (9.12 mmol) 1.6 M t-BuLi-Lösung getropft. Man rührt 12 h bei Raumtemperatur und dampft zur Trockene ein.

Ausb. 2.81 g (99.6% d.Th.); farblose Kristalle (aus n-Hexan), Fp. > 200°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (δ(ppm); C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, int. TMS): 1.35 (s); <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>HCC<sup>117/119</sup>Sn) 58/62 Hz. Molmasse (kryoskop. Benzol): 889 (trimer). Gef.: C, 44.58; H, 8.49. C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>LiOSn (313.0) ber.: C, 46.05; H, 8.69%.

*Lithium-tri-t-butylzinnsulfid-N,N,N',N'-tetramethyl-1,2-diaminoethan (VI)*

Zu einer Lösung von 2.65 g (5 mmol) (t-Bu<sub>2</sub>SnS)<sub>2</sub> (IIb) in 60 ml n-Hexan werden bei 20°C nacheinander 6.45 ml (10 mmol) 1.6 M t-BuLi-Lösung und 1.16 g (10 mmol) TMEDA getropft. Nach 2 h Rühren wird zur Trockene eingedampft.

Ausb. 4.20 g (94.4% d.Th.); farblose Kristalle (aus n-Pentan) Fp. 134°C (Zers.). IR (Nujol-Susp.,  $\tilde{\nu}$  in Auswahl): 1360m, 1285w, 1155s, 1030m, 1010m, 945w, 930w, 800m, 780w, 460m, 450m, 440m, 395w. <sup>1</sup>H-NMR (δ(ppm); C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, int. TMS): 1.40 (s); <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>HCC<sup>117/119</sup>Sn) 64/68 Hz. Molmasse (kryoskop. Benzol): 487. Gef.: C, 47.36; H, 9.52. C<sub>18</sub>H<sub>43</sub>N<sub>2</sub>LiSSn (444.7) ber.: C, 48.57; H, 9.67%.

*Tri-t-butylzinnhydroxid (IIIa)*

2.5 g (8 mmol) IIa werden in 4 ml Wasser suspendiert. Man filtriert, löst den Filtrerrückstand in 5 ml Methanol und fällt IIIa durch tropfenweise Zugabe von 150 ml Wasser aus. Getrocknet wird IIIa zweckmässig in Ether über Molekularsieb 0.4 nm.

Ausb. 2.10 g (85.5% d.Th.); Fp. 34°C (Zers.); Lit. [20]: 53°C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (δ(ppm); C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, int. TMS): 1.25 (s); <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>HCC<sup>117/119</sup>Sn) 66/70 Hz. Molmasse (kryoskop. Benzol): 320. IR- und <sup>119</sup>Sn-Mössbauer-Daten s. bei [21,22]. Gef.: C, 46.81; H, 9.22; Sn, 37.81. C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>OSn (307.0) ber.: C, 46.94; H, 9.19; Sn, 38.66%.

*Tri-t-butylzinnhydrosulfid (IIIb)*

Zu einer Lösung von 4.45 g (10 mmol) VI in 60 ml Hexan werden bei 20°C 1.14 g (10 mmol) Trifluoressigsäure getropft. Nach 1 h wird die Reaktionslösung zur Trockene eingedampft und der Rückstand im Vakuum bei 160°C/10<sup>-4</sup> bar sublimiert.

Ausb. 2.03 g (62.9% d.Th.); farblose Kristalle, Fp. 46°C. IR (Nujol-Susp.,  $\tilde{\nu}$  in Auswahl): 2900vs, 2840vs, 2700w, 1360vs, 1155vs, 1005s, 935m, 800vs, 620w, 510w, 390m. <sup>1</sup>H-NMR (δ(ppm), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, int. TMS): 1.48 (s); <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>HCC<sup>117/119</sup>Sn) 65.5/70 Hz. Molmasse (kryoskop. Benzol): 338. Gef.: C, 44.38; H, 8.62; Sn, 37.27. C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>SSn (322.7) ber.: C, 44.62; H, 8.67; Sn, 36.78%.

*Tri-t-butylstannyl-trimethylstannyloxid (IVa) und Tri-t-butylstannyl-trimethylstannylsulfid (IVb)*

(A) *Durch Reaktion von IIa bzw. VI mit Me<sub>3</sub>SnCl.* Zu einer Lösung von 10 mmol IIa in 30 ml Ether bzw. VI in 60 ml n-Hexan werden bei 20°C unter Rühren

1.99 g (10 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ , gelöst in 20 ml n-Hexan, zugetropft. Man rührt 2 h, dekantiert vom ausgefallenen  $\text{LiCl}$  und dampft zur Trockne ein. IVa, b fallen als farblose Öle an. IVa erstarrt beim Stehenlassen zu farblosen Kristallen und ist analysenrein. IVb wird durch Vakuumdestillation ( $99^\circ\text{C}/10^{-4}$  bar) gereinigt.

IVa: Ausb. 4.60 g (97.9% d.Th.); Fp.  $35^\circ\text{C}$ . IR (Nujol-Susp.,  $\tilde{\nu}$  in Auswahl): 2940vs, 2920vs, 2830vs, 2600m, 1460vs, 1370sh, 1360s, 1255s, 1200m, 1190w, 1180m, 1160s, 1100m, 1010m, 930w, 800vs, 750vs, 560m, 530s, 505m, 390m.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ (ppm),  $\text{C}_6\text{D}_6$ , int. TMS): 0.28 (s, 9H,  $\text{SnMe}_3$ ), 1.32 (s, 27H,  $\text{Sn-t-Bu}_3$ );  $^2J(^1\text{HC}^{117/119}\text{Sn})$  58/62 Hz,  $^3J(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$  64/68 Hz. MS: Es werden nur Fragmente registriert, die den symmetr.-subst. Zinnoxiden  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$  und  $(\text{t-Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$  zuzuordnen sind. Molmasse (kryoskop. Benzol): 453. Gef.: C, 38.43; H, 7.72; Sn, 50.11.  $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{OSn}_2$  (469.8) ber.: C, 38.35; H, 7.72; Sn, 50.52%.

IVb: Ausb. 4.72 g (97.24% d.Th.); Sdp.  $99\text{--}100^\circ\text{C}/10^{-4}$  bar. IR (Film,  $\tilde{\nu}$  in Auswahl): 2920vs, 2830vs, 2690w, 1460vs, 1380w, 1355s, 1180w, 1150vs, 1005m, 930w, 800s, 760vs, 530vs, 500m, 380vs.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ (ppm),  $\text{C}_6\text{D}_6$ , i. TMS): 0.42 (s, 9H,  $\text{SnMe}_3$ ), 1.38 (s, 27H,  $\text{Sn-t-Bu}_3$ );  $^2J(^1\text{HC}^{117/119}\text{Sn})$  54/57 Hz,  $^3J(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$  66/70 Hz. MS:  $m/e = 473$  ( $M^+ - \text{Me}$ , 0.8%). Molmasse (kryoskop. Benzol): 486. Gef.: C, 36.88; H, 7.51; Sn, 49.21.  $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{SSn}_2$  (485.4) ber.: C, 37.08; H, 7.41; Sn, 48.90%.

(B) Durch Transaminierung von IIIa, b mit  $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ . Äquimolare Mengen von IIIa, b und  $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$  werden bei  $20^\circ\text{C}$  zusammengegeben, 1 h gerührt und dann im Vakuum bei  $20^\circ\text{C}$  getrocknet. Ausb. an IVa, b 100%.

#### *Bis(tri-t-butylstannyl)zinnoxid (Va) und Bis(tri-t-butylstannyl)sulfid (Vb)*

Va: Durch mehrstündiges Erhitzen von IIIa im Vakuum auf  $200^\circ\text{C}$ . (identifiziert durch Mischschmelzpt. und vergleichende  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie mit einer authent. Probe [15]). Ausb. 100%.

Vb: Durch Sublimation von 4.45 g (10 mmol) VI bei  $200\text{--}210^\circ\text{C}/10^{-4}$  bar; farblose Kristalle.

Ausb. 1.56 g (25.5% d.Th.); Fp.  $181^\circ\text{C}$ . IR (Nujol-Susp.,  $\tilde{\nu}$  in Auswahl): 1360s, 1155vs, 1005s, 930m, 800s, 395vs.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ (ppm),  $\text{C}_6\text{D}_6$ , i. TMS): 1.32 (s);  $^3J(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$  65/69 Hz. MS:  $m/e = 557$  ( $M^+ - \text{t-Bu}$ , 22%). Molmasse (kryoskop. Benzol): 640. Gef.: C, 46.72; H, 8.95; Sn, 38.49.  $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{SSn}_2$  (611.4) ber.: C, 47.10; H, 8.83; Sn, 38.83%.

#### *Tri-t-butylzinnchlorid*

Eine Lösung von 2.50 g (8 mmol) IIa in 30 ml Diethylether wird mit 15 ml gesättigter wässr. Ammoniumchlorid ausgeschüttelt. Die Ether-Phase wird abgetrennt und die wässr. Phase noch zweimal mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat werden die vereinigten Ether-Phasen zur Trockne eingedampft. Als Rückstand verbleibt  $\text{t-Bu}_3\text{SnCl}$  in Form farbloser, teilweise transparenter Kristalle (identifiziert durch Mischschmelzpunkt und vergleichende  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie mit einer authentischen Probe [15]).

Ausb.: 2.11 g (81.11% d.Th.).

#### **Dank**

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Sachbeihilfe.

**Literatur**

- 1 I. Ruidisch und M. Schmidt, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 821.
- 2 I. Ruidisch und M. Schmidt, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1424.
- 3 H.F. Reiff, B.R. La Liberté, W.E. Davidsohn und M.C. Henry, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 247.
- 4 S.B. Damle und W.J. Considine, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1969) 207.
- 5 D. Hänssgen, H. Puff und N. Beckermann, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 191.
- 6 K. Jurkschat, C. Mügge, A. Tzschach, A. Zschunke, G. Engelhardt, E. Lippmaa, M. Mägi, M.F. Larin, V.A. Pestunovich und M.G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 301.
- 7 K. Jurkschat, C. Mügge, A. Tzschach und A. Zschunke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 463 (1980) 123.
- 8 A. Tzschach, K. Jurkschat und C. Mügge, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 492 (1982) 135.
- 9 H. Schmidbaur und H. Hussek, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 575.
- 10 H. Schumann und M. Schmidt, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1049.
- 11 A.F. Hussain und R.C. Poller, *J. Organomet. Chem.*, 118 (1976) C11.
- 12 W.P. Neumann in *Die Organische Chemie des Zinns*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1967, S. 127 ff.
- 13 Gmelin Handbook of Inorg. Chem., Organotin Compounds, 9 (1982) 101.
- 14 H.R. Kricheldorf, G. Schwarz und J. Kaschig, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 570.
- 15 S.A. Kandil und A.L. Allred, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 2987.
- 16 K. Jones und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1944.
- 17 H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt und R. Zimmer, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 556.
- 18 H. Puff, W. Schuh, R. Sievers, W. Wald und R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 271.
- 19 D. Hänssgen, J. Kuna und B. Ross, *J. Organomet. Chem.*, 92 (1975) C49.
- 20 E. Krause und K. Weinberg, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 63 (1930) 381.
- 21 H.J. Götze und G. Bergmann, *Z. Anal. Chem.*, 273 (1975) 417.
- 22 H.J. Götze, *Spectrochim. Acta*, A 36 (1980) 45.