

Anwendungs- und Forschungsaspekte der Organozinn-Chemie*

Von G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN, J. G. NOLTES und H. M. J. C. CREEMERS

Institut für Organische Chemie TNO, Utrecht (Niederlande)

Summary

In the first part of this paper a brief review is given of the current manufacturing processes of organotin compounds. A new modification of the so-called direct synthesis of dialkyltin dihalides is mentioned in which an organoantimony catalyst is used. Both the well-established, and some newly developed or practical uses of the several types of organotins are discussed.

In the second part a survey is given of results of prominent recent lines of research concentrating on work done at the authors' laboratory. Addition reactions of organotin compounds containing an activated Sn-C bond, such as cyanomethyl- or acetyl-tin derivatives, to aldehydes or ketones are mentioned. This reaction promises to become a valuable tool in organic synthesis for making β -hydroxy-substituted nitriles, ketones, esters, or amides. Further, hydrostannolysis of Group II metal-carbon bonds is discussed and the structure of the ensuing tin-metal compounds is considered. The latter research has, at last, given an entry into the field of organotin (II) compounds.

Einleitung

Auf der ersten Organozinn-Tagung (1957)¹ konnte noch in umfassender Form über Organozinn-Anwendungen und -Forschung gesprochen werden, und es war noch möglich, dies auch detailliert zu tun. Auf der zweiten Tagung (1963) war das schon äußerst schwierig und ist jetzt tatsächlich unmöglich geworden.

Zur Zeit der ersten Organozinn-Tagung 1957 waren die grundlegenden Arbeiten über die bioziden Eigenschaften der Organozinn-Verbindungen am Institut für Organische Chemie TNO, Utrecht (Niederlande), größtenteils abgeschlossen, und die Anwendung von Triphenylzinnacetat-Präparaten («Brestan») zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten in der Landwirtschaft hatte gerade begonnen. Die aus den Utrechter Arbeiten hervorgegangenen Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Tributylzinnoxyd zum Schutz von Materialien gegen biologischen Befall und über die Entwicklung von nicht-toxischen Dioktylzinnstabilisatoren für Polyvinylchlorid hatten gleichfalls zu günstigen Resultaten geführt.

Im rein wissenschaftlichen Sektor standen insbesondere die in Utrecht gefundenen Additionsreaktionen von Organozinn-Hydriden mit mehrfachen Kohlenstoff-

Kohlenstoff-Bindungen im Mittelpunkt des Interesses, durch die zum ersten Male die planmäßige Synthese von funktionell substituierten Organozinn-Verbindungen ermöglicht wurde.

Auf der zweiten Organozinn-Tagung (1963)² wurde von der Industrie die Kombination von Triphenylzinnacetat mit Maneb (Manganäthylenbisdithiocarbamat) als neues Agrikulturfungizid bekanntgegeben, sowie die Anwendung von Tributylzinnbenzoat enthaltenden Kombinationspräparaten («Incidin») als allgemein verwendbare Oberflächendesinfektionsmittel. Inzwischen waren neben dem klassischen Grignard-Prozeß neue technische Darstellungsmethoden für Organozinn-Verbindungen entwickelt worden, wie die Synthese von Zinntetraalkylen mittels Aluminiumalkylen und die sogenannte «direkte Synthese» von Dialkylzinn-dihalogeniden aus Zinn und Alkylhalogeniden. In der Grundlagenforschung wurden noch immer die Organozinn-Hydrid-Reaktionen stark bearbeitet, wobei neben den synthetischen die mechanistischen Aspekte im Vordergrund des Interesses standen. Von mehreren Autoren wurden die ersten Organozinn-Stickstoff-Verbindungen beschrieben, womit sich ein neues, fruchtbares Forschungsgebiet eröffnete. Das in Utrecht erstmals experimentell bewiesene Konzept der Pentakoordination bei Triorganozinn-Verbindungen war allgemein angenommen und hatte zu einer bedeutsamen Erweiterung der Organozinn-Komplexchemie geführt.

In den Jahren seit 1963 haben sich sowohl die Anwendungsgebiete wie die Grundlagenforschung weiter verbreitert und vertieft. Man darf sagen, daß die Organozinn-Chemie zur Reife gelangt ist. Ihre Weiterentwicklung wird sich nun wahrscheinlich weniger sprunghaft, dafür aber stetig und kräftig gestalten. Zeichen dafür sind das ungeheure Ansteigen der wissenschaftlichen Organozinn-Literatur und der seit 1950 von etwa 50 Jahrestonnen auf über 10000 Jahrestonnen gestiegene Weltverbrauch an Organozinn-Verbindungen.

Im heutigen Vortrag werden alle Aspekte der Anwendung unter Verzicht auf technische Einzelheiten berührt. Was die reine Forschung betrifft, werden nur einige neue Ergebnisse aus den Utrechter Arbeiten besprochen.

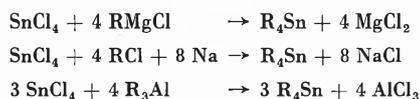
* Vortrag, vom erstgenannten Autor gehalten auf der 3. Organozinn-Tagung am 14. November 1968 in Frankfurt am Main.

¹ G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN und J. G. NOLTES, *Angew. Chem.* 70 (1958) 298.

² Kurzfassungen der Vorträge in *Zinn u. seine Verw.* 61 (1963) 4.

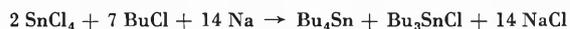
Technische Darstellung von Organozinn-Verbindungen

Für die technische *Darstellung* von Organozinn-Verbindungen gibt es jetzt vier verschiedene Methoden. Drei beziehen sich auf die Darstellung von R_4Sn aus $SnCl_4$ als ersten Schritt. Es sind dies die Grignard-, die Wurtz- und die Aluminiumalkyl-Methode:



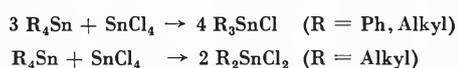
Die Grignard-Methode wird im großen Umfang verwendet zur Fabrikation von Tetrabutyl-, Tetraäthyl- und Tetraphenylzinn. Es wird jetzt stets mit den Chloriden gearbeitet. Die Darstellung von Tetrabutyl- und Tetraäthylzinn wird vorteilhaft in der Art einer Barbier-Reaktion ausgeführt, wobei ein Gemisch von Zinntetrachlorid und Alkylchlorid dem Magnesium zugesetzt wird. Hierbei sind katalytische Mengen eines Äthers erforderlich; im übrigen kann in inerten Lösungsmitteln (u. a. Toluol) gearbeitet werden^{3, 4}. Im Falle des Tetraphenylzins, wo die Grignard-Methode die einzig brauchbare ist, muß für den Umsatz von Chlorbenzol mit Magnesium Tetrahydrofuran zugegeben sein⁵.

Die Wurtz-Reaktion wird, soweit bekannt, u. a. in der DDR zur fabrikatorischen Darstellung von Tetrabutylzinn verwendet. Laut einer Publikation aus dem Forschungslabor des Elektrochemischen Kombinats Bitterfeld werden optimale Ergebnisse erhalten, wenn darauf hingewirkt wird, daß äquimolare Mengen von Tetrabutylzinn und Tributylzinnchlorid im Endprodukt entstehen⁶:



Die Aluminiumalkyl-Methode wird zur Zeit in Deutschland von Schering AG, Bergkamen, angewandt. Technische Einzelheiten sind nicht bekannt. Zur vollständigen Übertragung der am Aluminium gebundenen Alkylgruppen ist die Anwesenheit von gewissen Komplexbildnern ($NaCl$, Äthern, tert. Aminen) im Reaktionsgemisch zur Komplexierung des gebildeten Aluminiumchlorids erforderlich^{4, 7, 8}.

Im Anschluß an die obenerwähnten Prozesse wird eine Komproportionierung postuliert:



³ H. E. RAMSDEN und H. DAVIDSON, U.S. Pat. 2675398 (1954) *Chem. Abstr.* 48 (1954) 12790.

⁴ W. J. CONSIDINE, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 125 (1965) 4.

⁵ H. E. RAMSDEN, U.S. Pat. 3010979 (1961); *Chem. Abstr.* 56 (1962) 9715.

⁶ R. KUSCHK, H. KALTWASSER und W. BRAUN, *Chem. Techn. (Berlin)* 17 (1965) 749; *Chem. Abstr.* 64 (1966) 9761.

⁷ Kali-Chemie, D.A.S. 1048275 (1959); *Chem. Abstr.* 54 (1960) 19486.

⁸ K. ZIEGLER, D.A.S. 1157617 (1963); *Chem. Abstr.* 60 (1964) 3008.

Die vierte technische Darstellungsmethode führt, wenigstens im Prinzip, direkt zu den Dialkylzinn-dihalogeniden:



Diese Reaktion verläuft bei höheren Temperaturen ($> 150^\circ$) unter dem Einfluß von geeigneten Katalysatoren. Sie ist zuerst in Japan im Hinblick auf die technische Darstellung von Dibutylzinnverbindungen aus Zinn und Butyljodid studiert worden. Als Katalysatorsystem wird u. a. Magnesium in Kombination mit Butanol empfohlen⁹. Seit einigen Jahren werden auch von Pure Chemicals, Albright & Wilson (Großbritannien) und von der Deutschen Advance ähnliche Prozesse mit den Bromiden und, wie verlautet, sogar mit den Chloriden zur Darstellung von Oktylzinnverbindungen durchgeführt, wobei als Katalysatoren ein Metall mit einem Chelatbildner¹⁰, quaternäre Ammonium- und Phosphoniumsalzen¹¹ bzw. Arsen- und Antimontrihalogenide¹² erwähnt werden.

Auch in Utrecht wurde die Erforschung dieser Reaktion, die ökonomisch attraktiv erscheint, 1965 erneut aufgenommen. Von Anfang an wurde eine Verbesserung der Katalyse angestrebt. Es zeigte sich, daß Organoantimonverbindungen in dieser Hinsicht einen spezifischen Effekt ausüben. Sie geben im Vergleich mit anorganischen Antimonverbindungen bessere Ausbeuten.

Seitdem wurden die Untersuchungen in Zusammenarbeit mit der holländischen Firma Billiton Maatschappij N.V. weitergeführt. Im Juli 1967 wurde in Holland ein Verfahren zum Patent¹³ angemeldet, mit dem sich, ausgehend von Alkylchloriden und unter Verwendung einer bestimmten Organoantimonverbindung als Katalysator, nach anschließender Komproportionierung eine Ausbeute von 85 bis 90% an Dialkylzinn-dichloriden erreichen läßt. Die technische Bewertung dieses Verfahrens ist jetzt im Gange.

Die technische Umsetzung der erhaltenen Organozinnhalogenide in andere Derivate bietet keine Schwierigkeiten. Sie verläuft entweder durch direkte Umsetzung mit den entsprechenden Alkalimetallerivaten oder über intermediär dargestellte Organozinn-Hydroxyde und -Oxyde.

Der heutige Stand der Organozinn-Anwendungen

Im Gegensatz zu den meisten anderen metallorganischen Verbindungen sind die Anwendungsmöglichkeiten bei den Organozinn-Verbindungen außerordentlich vielseitig. Solche Anwendungsmöglichkeiten bestehen

⁹ Japan Catalytic Chemical Industry, Japan. Pat. 7810 ('60); *Chem. Abstr.* 55 (1961) 7290.

¹⁰ Pure Chemicals, Fr. Pat. 1365901 (1964); *Chem. Abstr.* 61 (1964) 16093.

¹¹ Albright & Wilson (Mfg.), D.A.S. 1277255 (1968).

¹² Deutsche Advance Produktion, D.A.S. 1217951 (1966).

¹³ Nederlandse Centrale Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek, Niederl. Patentanm. 67-09983 (1969).

bei Vertretern von jedem der vier einfachen Typen von Organozinn-Verbindungen: R_4Sn , R_3SnX , R_2SnX_2 und $RSnX_3$. Die Typen R_3SnX und R_2SnX_2 stehen im technischen Einsatz mengenmäßig an der Spitze.

Im folgenden werden die wichtigsten Anwendungen für die verschiedenen Typen von Organozinn-Verbindungen diskutiert.

Anwendungen von Organozinn-Verbindungen des Typus R_4Sn

Im Gegensatz zu der Situation bei den Organobleiverbindungen ist unter den Organozinn-Verbindungen anwendungsmäßig der Typus R_4Sn bis jetzt ganz unwichtig. Eine alte Anwendung, von der man aber jetzt kaum mehr hört, ist die Verwendung von Tetraphenylzinn als Chlorwasserstoff-Abfänger in synthetischen Transformatorölen auf Basis von chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, die sogenannten «Askarels».¹⁴

Weiter ist Tetraphenylzinn erwähnt worden als Komponente eines Katalysatorsystems zur Niederdruckpolymerisation des Äthylens. Es wird dabei mit einem Aluminiumhalogenid und einem Vanadiumhalogenid oder -oxyhalogenid kombiniert. Untersuchungen in Utrecht¹⁵ haben gezeigt, daß das Tetraphenylzinn lediglich eine Phenylierung der Aluminiumhalogenide bewirkt, und zwar in ganz spezifischer Weise. Unter den Versuchsbedingungen ist Tetraphenylzinn (und auch noch Triphenylzinnhalogenid) hauptsächlich zur Monophenylierung von Aluminiumhalogeniden imstande. Die so entstandenen Monophenylaluminiumhalogenide geben besonders in Kombination mit Vanadiumhalogeniden bzw. -oxyhalogeniden optimal wirksame Katalysatorsysteme. Es sei darauf hingewiesen, daß für das klassische Titanium enthaltende Polymerisationssystem nach ZIEGLER optimale Wirksamkeit mit höherer alkyliertem oder aryliertem Aluminium verbunden ist.

Anwendungen von Organozinn-Verbindungen des Typus R_3SnX

Der Typus R_3SnX umfaßt die wichtigen, aus den Utrechter Arbeiten¹⁶ hervorgegangenen Organozinn-Biozide, die Triphenylzinn- und Tributylzinnverbindungen. Triphenylzinnacetat und -hydroxyd werden besonders in Europa, aber neuerdings auch sonst überall in wachsendem Umfange als Agrikulturfungizide angewandt, vor allem im Kartoffel- und im Zuckerrübenbau¹⁷. Daneben gibt es kleinere Anwendungen im Gar-

tenbau, namentlich bei Sellerie und Zwiebeln; während der letzten Jahre werden die Triphenylzinnverbindungen auch erfolgreich gegen tropische Pflanzenkrankheiten in Kaffee-, Kakao-, Erdnuß- und Pekankulturen eingesetzt. In den meisten europäischen Ländern, mit Ausnahme von Frankreich, sind jetzt die Triphenylzinnverbindungen als Agrikulturfungizide amtlich zugelassen. Die amerikanische Food and Drug Administration hat Anfang 1968 unter bestimmten Voraussetzungen Triphenylzinn-Formulierungen im Kartoffelbau zugelassen¹⁸. Diese Entscheidung ist um so wichtiger, weil bis vor kurzem der amerikanische Markt für Agrikulturfungizide vom Triphenylzinn-Typus hermetisch abgeschlossen schien.

Das Tributylzinnnoxid wurde bis jetzt insbesondere in den Vereinigten Staaten eingesetzt, und zwar in bewuchsverhindernden Schiffsfarben («antifouling»), im Holzschutz und zum Sauberhalten von Kühlwassern. Interessant erscheint eine neue Antifouling-Anwendung der Firma B. F. Goodrich (USA) für TBTO. Diese Verbindung wird in Filme aus synthetischem Kautschuk inkorporiert, mit denen man dann die Schiffswände bekleidet. Man erwartet so, eine Verlängerung der Schutzdauer über die von der üblichen Antifouling-Anstriche hinaus zu erzielen¹⁹. Eine kleine, wenn auch wichtige Anwendung von TBTO ist der Schutz von Linsen und Fenstern von Unterwasserkameras. Es gibt gute Aussichten für die künftige Anwendung von TBTO in der Bekämpfung der Bilharzia-Krankheit. Die Verbindung ist hochwirksam gegen die als Zwischenwirte für die parasitären Würmer dienenden Wasserschnecken²⁰. Auch hier wieder scheint die Firma Goodrich eine besonders wirksame Formulierung entwickelt zu haben, indem das TBTO in Kautschuckkörner eingearbeitet wird, aus denen es im Wasser langsam hindiffundiert²¹. Eine rezente Anwendung einer nicht näher angedeuteten Tributylzinnverbindung bezweckt den Schutz von elektrischen Kabeln und Telefonkabeln gegen Fraßbeschädigung durch Nagetiere. Diese Entwicklung stammt von der amerikanischen Firma «M & T Chemicals» in Zusammenarbeit mit dem Materiallaboratorium der amerikanischen Armee in Natick²². Tributylzinnnoxid und -benzoat in Kombination mit anderen Bioziden werden erfolgreich eingesetzt in Desinfektionspräparaten, u. a. zur Bekämpfung von «Hospitalismus».^{23, 24}

¹⁴ F. M. CLARK, *Chem. Eng. News* 25 (1947) 2976. U.S. Pat. 2468 544 (1949); *Chem. Abstr.* 43 (1949) 5887.

¹⁵ H. J. DE LIEFDE MEIJER, J. W. G. VAN DEN HURK und G. J. M. VAN DER KERK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 85 (1966) 1018.

¹⁶ A. KAARS SIJPESTEIJN, J. G. A. LUIJTEN und G. J. M. VAN DER KERK, *Organometallic Fungicides in Fungicides, An Advanced Treatise*, Herausgeber: F. C. TORGEON, Band II, Academic Press, New York 1968.

¹⁷ K. HÄRTEL, *Zinn u. seine Verw.* 43 (1958) 8. *Agr. Vet. Chem.* 3 (1962) 19.

¹⁸ Anon., *Zinn u. seine Verw.* 78 (1968) 1.

¹⁹ N. F. CARDARELLI, *Proceedings of the Symposium on Deep Submergence Propulsion and Marine Systems*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Naval Ordnance Plant, Forest Park (Illinois, U.S.A.) 1966, S. 391.

²⁰ J. P. DE VILLIERS, *S. Afric. Ind. Chem.* 19 (1965) 166; *J. Sci. Food Agr.* 17 (1966) ii-72.

²¹ B. F. GOODRICH, *Niederl. Patentanm.* 67-02629 (1967).

²² Anon., *Chem. Eng. News* 45 (1967) (52) 24.

²³ L. GRÜN und H. H. FRICKER, *Zinn u. seine Verw.* 60 (1964) 1.

²⁴ G. REES, *Zinn u. seine Verw.* 61 (1964) 14.

Anwendungen von Organozinn-Verbindungen des Typus R_2SnX_2

Beim Strukturtyp R_2SnX_2 stehen anwendungsmäßig die Organozinn-Stabilisatoren für Polyvinylchlorid an erster Stelle. Mengenmäßig bildet dies die zur Zeit noch immer wichtigste Organozinn-Anwendung. Über die allmählich klassisch gewordene Dibutylzinnstabilisatoren läßt sich im Anwendungssektor wenig Neues sagen. Erstaunlicherweise ist der Mechanismus der stabilisierenden Wirkung von Organozinn-Verbindungen noch immer nicht vollständig geklärt.

Die aus den Utrechter Arbeiten hervorgegangenen Dioktylzinnstabilisatoren sind jetzt wohl allgemein als nicht-toxisch anerkannt und für die Verwendung in PVC zur Verpackung von Lebensmitteln zugelassen. Im vergangenen Jahre hat sich auch die amerikanische FDA für Zulassung entschieden²⁵, und neuerdings ist auch Kanada²⁶ gefolgt. Auf Grund dieser Lage kann man erwarten, daß in den nächsten Jahren sowohl in Europa wie in Amerika der Absatz von Dioktylzinnstabilisatoren stark zunehmen wird. Diese Erwartung bezieht sich auf die weitere Verwendung in PVC-Folien sowie auf die Entwicklung eines ganz neuen Marktes, nämlich den der PVC-Flasche²⁷.

Unter den Verbindungen R_2SnX_2 gibt es auch Vertreter, die ganz andere Anwendungen finden. Diese Anwendungen sind zwar mengenmäßig bescheiden, aber doch keineswegs unwichtig. Als Beispiel erwähne ich das Dibutylzinndilaurat, das besonders in den Vereinigten Staaten als wurmtreibendes Mittel bei Hühnern verwendet wird. Obwohl pro Tier nur ungefähr 100 mg benötigt werden, wird der Gesamtverbrauch auf nicht weniger als 150 Jahrestonnen abgeschätzt (1500 Millionen Hühner!). In gleicher Größenordnung dürfte die Anwendung von Dibutylzinnverbindungen als Katalysatoren in der kalten Aushärtung von Siliconkautschuken («cold curing») liegen. Über den Umfang von anderen katalytischen Anwendungen von Organozinn-Verbindungen, z. B. in Veresterungs- und Umesterungsprozessen, ist weniger bekannt. Dimethylzinndichlorid wird in Japan in ziemlich großem Umfang zum Kratzfestmachen von Glas verwendet.

Anwendungen von Organozinn-Verbindungen des Typus $RSnX_3$

Der letzte Strukturtyp $RSnX_3$ ist auf dem Anwendungsgebiet nur durch Monobutylzinn-sulfid, $(BuSnS_{1/2})_n$, einen von den Farbwerken Hoechst vorgeschlagenen, nicht-toxischen PVC-Stabilisator, vertreten. Die Verbindung ist speziell für PVC-Folien zur Verpackung von Lebensmitteln²⁸ entwickelt worden. In

diesem Zusammenhang möchte ich erwähnen, daß es nach der Zulassung in einer Reihe anderer europäischer Länder und in den Vereinigten Staaten jetzt Anzeichen dafür gibt, daß auch Frankreich die Verwendung von Butylzinn-sulfid zur Stabilisierung von PVC für die Lebensmittelverpackung zulassen wird.

Für die langsame Wandlung der Ansichten über die Organozinn-Anwendungen und für die Entwicklung dieser Anwendungen überhaupt sind die an mehreren Stellen durchgeführten, langjährigen pharmakologischen und toxikologischen Untersuchungen entscheidend gewesen. Maßgeblich beteiligt an diesen Untersuchungen war in Deutschland Prof. Dr. O. R. KLIMMER, der kürzlich zusammenfassend über seine Ergebnisse berichtet hat²⁹.

Einige rezente Forschungsergebnisse auf dem Organozinn-Gebiet

Wenn man anhand der *Annual Surveys of Organometallic Chemistry* die während der letzten vier Jahre erschienene Literatur betrachtet, fallen bei den Untersuchungen der chemischen Reaktionen von Organozinn-Verbindungen zwei Hauptlinien auf.

Erstens gibt es die *Additions-* oder *Einschiebungsreaktionen*. Über die Additionsreaktionen von Organozinnhydriden und ungesättigten Systemen wurde 1964/1965 von verschiedenen Seiten bereits umfassend berichtet^{30, 31, 32}. Das Studium solcher Additionen ist 1955 in Utrecht von NOLTES angefangen worden und wurde, nachdem die Bedeutung dieser Reaktionen erkannt war, auch anderswo fortgesetzt und erweitert. In den vergangenen Jahren hat sich das Studium auf die Additionsreaktionen anderer reaktiver Zinn-Elementbindungen ausgedehnt.

LAPPERT³³ studiert seit 1965 die Additionen der Organozinn-Stickstoffverbindungen (s. nächste Seite, oben).

Ähnliche Reaktionen wurden ab 1966 von SCHMIDT^{34, 35} für die Organozinn-Phosphorverbindungen durchgeführt (s. nächste Seite, Mitte).

Schließlich hat DAVIES³⁶ 1966 die entsprechenden Additionsreaktionen der Organozinn-Sauerstoff-Verbindungen beschrieben (s. nächste Seite, unten).

²⁵ Anon., *Zinn u. seine Verw.* 77 (1968) 14.

²⁶ Anon., *Chem. Age* (Juni 1968) 9.

²⁷ Anon., *Chem. Eng. News* 46 (1968) (30) 35.

²⁸ A. ROSS, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 125 (1965) 107.

²⁹ O. R. KLIMMER, *Arzneimittelforsch.*, 19 (1969) 934.

³⁰ H. G. KUIVILA, *Adv. Organometal. Chem.* 1 (1964) 47.

³¹ W. P. NEUMANN, *Angew. Chem.* 76 (1964) 849.

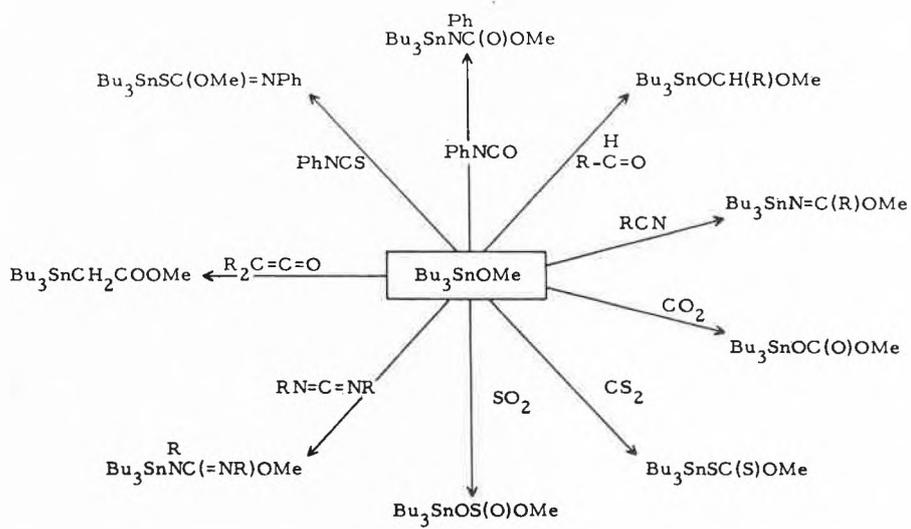
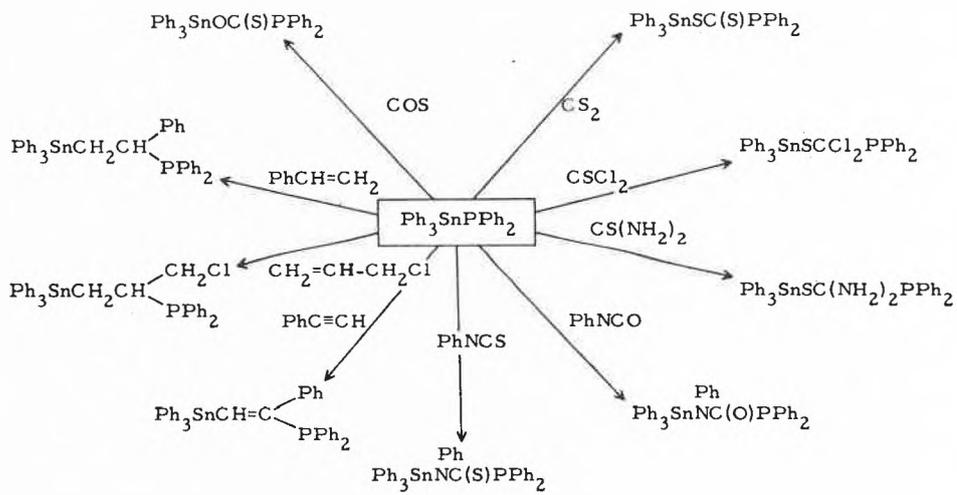
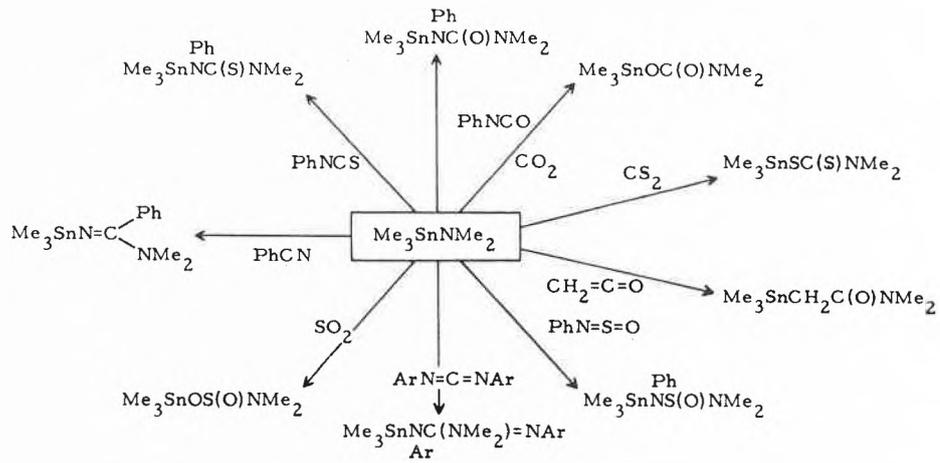
³² G. J. M. VAN DER KERK und J. G. NOLTES, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 125 (1965) 25.

³³ T. A. GEORGE, K. JONES und F. M. LAPPERT, *J. Chem. Soc.* 1965, 2157.

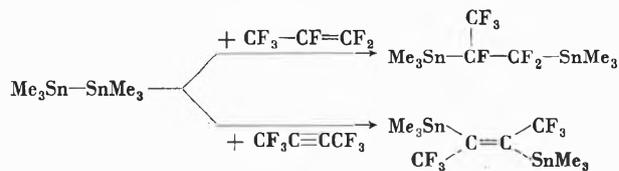
³⁴ H. SCHUMANN, P. JUTZI und M. SCHMIDT, *Angew. Chem.* 77 (1965) 812.

³⁵ H. SCHUMANN und P. JUTZI, *Chem. Ber.* 101 (1968) 24.

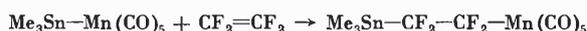
³⁶ A. J. BLOODWORTH, A. G. DAVIES und S. C. VASISHTHA, *J. Chem. Soc. C* 1967, 1309.



Auch hat man vereinzelte Beispiele von Additionsreaktionen (in diesem Falle meistens als Einschleibungsreaktionen angedeutet) von Zinn-Zinn- und Zinn-Metall-Bindungen an ungesättigten Systemen gefunden, z. B.^{37,38}



und³⁷

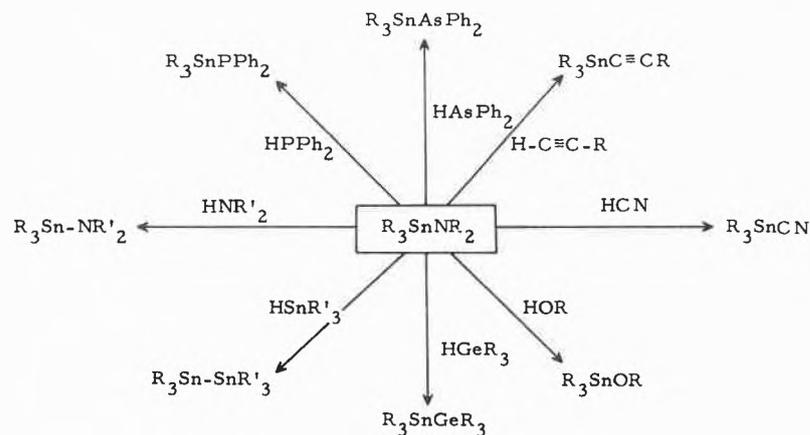


Neuestens wurden Additionsreaktionen von bestimmten Zinn-Kohlenstoff-Bindungen gefunden. Auf diese Reaktionen werde ich nachher zu sprechen kommen.

Die zweite Hauptlinie gilt dem Studium der Spaltungen von Zinn-Elementbindungen mittels protonaktiven Reagenzien:



Im Endeffekt werden hierbei Substitutionen am Zinnatom erreicht. Als Beispiel seien hier einige Umsetzungen von Organozinn-Stickstoff-Verbindungen mit aciden Reagenzien erwähnt^{39, 40, 41}:



Ähnliche Reaktionen sind mit Organozinn-Sauerstoff-Verbindungen durchgeführt worden.

³⁷ H. C. CLARK und J. H. TSAI, *Chem. Commun.* 1965, 111.

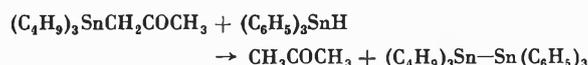
³⁸ W. R. CULLEN, D. S. DAWSON und G. E. STYAN, *J. Organometal. Chem.* 3 (1965) 406.

³⁹ K. JONES und M. F. LAPPERT, *Proc. Chem. Soc.* 1964, 22.

⁴⁰ R. SOMMER, W. P. NEUMANN und B. SCHNEIDER, *Tetrahedron Letters* 1964, 3875.

⁴¹ H. M. J. C. CREEMERS, J. G. NOLTES und G. J. M. VAN DER KERK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 83 (1964) 1284.

Kürzlich ist die Spaltung einer Zinn-Kohlenstoff-Bindung mittels Triphenylzinnhydrid beschrieben worden⁴² (VALADE, 1968):



Um genügend reaktionsfähig zu sein, benötigt die betreffende Zinn-Kohlenstoff-Bindung einer zum Kohlenstoff α -ständigen aktivierenden Gruppe $(-\text{O}-\overset{|}{\text{C}}-)$.

Hiermit einigermaßen verwandt sind die in Utrecht vor einigen Jahren gefundenen Umsetzungen von Organozinn-Hydriden mit bestimmten Metall-Kohlenstoff-Bindungen⁴³:



Über diese letzten Untersuchungen soll hier noch einiges mitgeteilt werden, zumal die erhaltenen Reaktionsprodukte besonders interessante Eigenschaften zeigen.

Additionsreaktion von aktivierten Zinn-Kohlenstoff-Bindungen

Aus den älteren Arbeiten von NOLTES⁴⁴ ging hervor, daß große Unterschiede bestehen zwischen α - und β -funktionell substituierten Organozinn-Verbindungen

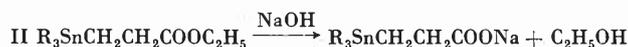
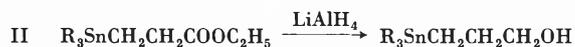
Die Sn-C-Bindung in Verbindungen vom Typus I wird sehr leicht gespalten, sowohl von nukleophilen (OH^- , LiAlH_4 -, Grignard-Verbindungen) wie von elektro-

⁴² M. PEREYRE, G. COLIN und J. VALADE, *Bull. Soc. Chim. France* 1968, 3358.

⁴³ F. J. A. DES TOMBE, G. J. M. VAN DER KERK, H. M. J. C. CREEMERS und J. G. NOLTES, *Chem. Commun.* 1966, 914.

⁴⁴ J. G. NOLTES und G. J. M. VAN DER KERK, *Functionally Substituted Organotin Compounds*, Tin Research Institute, Greenford (England) 1958.

philen (z. B. H^+ , Halogene) Reagenzien. Zwar reagieren Verbindungen vom Typus II auch mit solchen Reagenzien, aber dabei wird die Sn-C-Bindung nicht angegriffen, und es findet nur Reaktion in der Seitenkette statt. Einige Beispiele dürften dies erläutern:



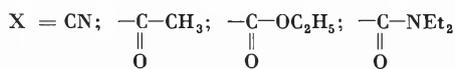
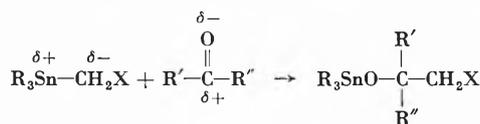
Die ionische Spaltung der Sn-C-Bindung in Verbindungen vom Typus I wird erleichtert, wenn der Substituent X imstande ist, die negative Ladung auf dem nächstliegenden Kohlenstoffatom durch Delokalisierung zu stabilisieren, d. h. wenn ein durch Resonanz stabilisiertes Anion entstehen kann, z. B.:



Solche Resonanzmöglichkeiten fehlen bei Verbindungen vom Typus II.

Diese aus dem Jahre 1957 stammenden Beobachtungen haben uns zu einer systematischen Untersuchung veranlaßt. Es wurden die Reaktionen zwischen α -funktionell substituierten Organozinn-Verbindungen und organischen Substraten, welche elektrophilen Kohlenstoff erhalten, in erster Instanz Aldehyden und Ketonen, untersucht⁴⁵. Einzelbeobachtungen von MIRSKOV⁴⁶ (1966) zu den Additionsreaktionen von Triäthyl(phenyläthynyl)zinn und von NEUMANN⁴⁷ (1967) zu den Additionsreaktionen von Triäthylallylzinn an Aldehyden und Ketonen könnten vom gleichen Gesichtspunkt aus betrachtet werden. Wir fanden später, daß LUTSENKO 1964 mit dem von ihm erstmalig synthetisierten Triäthylstannylacetone auch schon eine derartige Reaktion durchgeführt hatte⁴⁸.

Für die erwähnten Reaktionen gilt die folgende allgemeine Reaktionsgleichung:

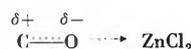


$R' = \text{Alkyl}; \quad R'' = \text{Alkyl, Aryl, H}$

Durch Hydrolyse der entstandenen substituierten Triorganozinnalkoxylate erhält man die entsprechenden β -Hydroxynitrile, -ketone, -ester und -amide, Verbindungen, die bisher nur schwierig zugänglich waren (in beschränktem Maße nur über die Reformatsky-Reaktion).

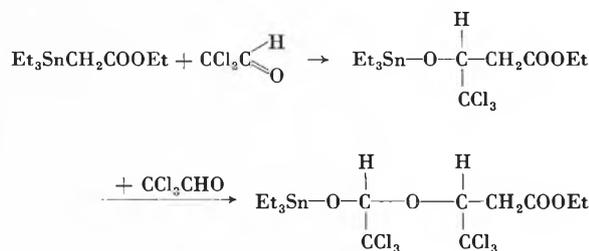
Zur Isolierung dieser β -Hydroxy-Verbindungen führt man die Hydrolyse am besten mit Oxalsäure aus, weil die gebildeten Organozinn-Oxalate sehr schwer löslich sind.

Die Additionsreaktionen verlaufen schneller mit zunehmender Elektrophilität des Carbonylkohlenstoffs in den Aldehyden und Ketonen. Sehr schnell reagieren z. B. Pentafluorobenzaldehyd und Chloral. Die Reaktionen werden katalysiert durch $ZnCl_2$, das die Polarität der Carbonylgruppe durch Koordination erhöht:

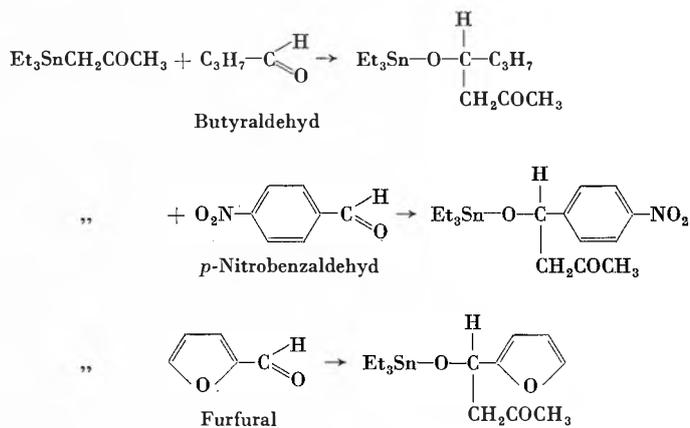


Die Untersuchungen werden mit anderen Reaktionspartnern, die stark elektrophilen Kohlenstoff enthalten, fortgesetzt.

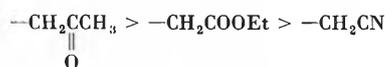
In bestimmten Fällen reagiert das entstandene 1:1-Addukt weiter zu einem 1:2-Addukt, z. B.:



Besonders leicht, und zwar exotherm, verlaufen die Reaktionen mit Triäthylstannylacetone:



Die für diese Reaktionen gefundene Reaktivitätsfolge der Zinn-Kohlenstoff-Bindung ist:



⁴⁵ J. G. NOLTES, H. M. J. C. CREEMERS und G. J. M. VAN DER KERK, *J. Organometal. Chem.* 11 (1968) P 21.

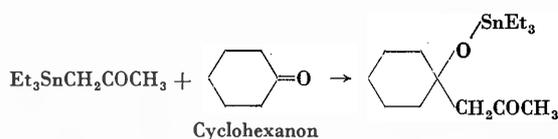
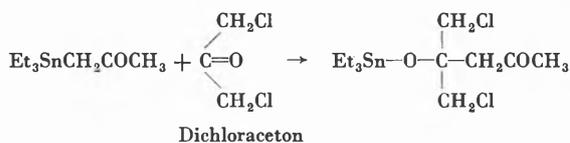
⁴⁶ R. G. MIRSKOV und V. M. VLASOV, *Zh. Obshch. Khim.* 36 (1966) 562; *Chem. Abstr.* 65 (1966) 744.

⁴⁷ K. KÖNIG und W. P. NEUMANN, *Tetrahedron Letters* 1967, 495.

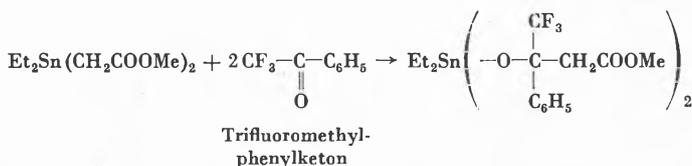
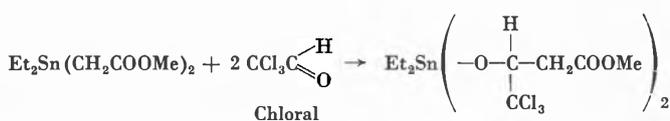
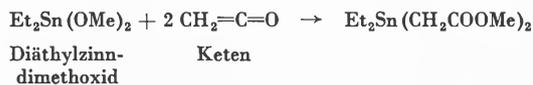
⁴⁸ S. U. PONOMAREV und J. F. LUTSENKO, *Zh. Obshch. Khim.* 34 (1964) 3450; *Chem. Abstr.* 62 (1965) 2787.

Diese Folge entspricht der aus der organischen Chemie bekannten Anion-Stabilisierung durch die betreffenden Substituenten.

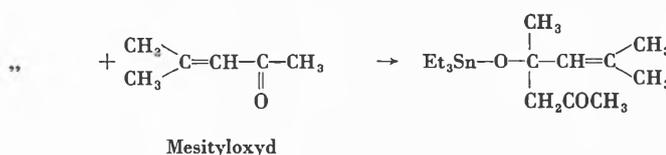
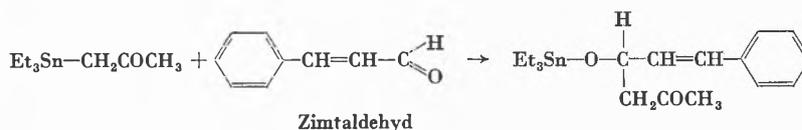
Die α -substituierten Organozinn-Verbindungen sind Ketonen gegenüber weniger reaktiv als gegenüber Aldehyden. Wirklich glatt reagieren hier nur die Stannylacetone, z. B.:



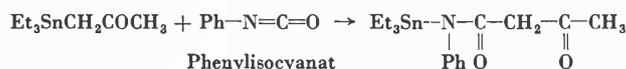
Es wurde gefunden, daß die entsprechenden *bis*funktionellen Organozinn-Verbindungen Aldehyden und Ketonen gegenüber weit reaktiver sind. Ungeachtet der etwas schwierigeren Zugänglichkeit der Organozinn-Ausgangsverbindungen bedeutete diese Beobachtung eine erhebliche Erweiterung des vorliegenden Reaktionstyps. Als Beispiele seien die folgenden Reaktionen genannt:



In Reaktionen von α -funktionell substituierten Organozinn-Verbindungen mit α,β -ungesättigten Ketonen und Aldehyden reagiert meistens nur die Carbonylfunktion, z. B.:



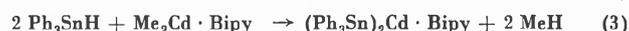
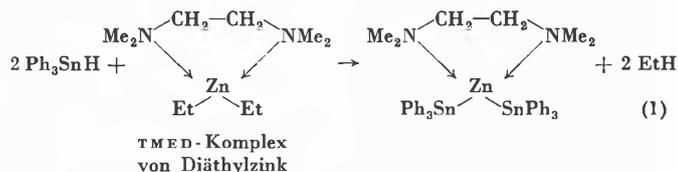
Isocyanate reagieren mit ähnlichen Organozinn-Verbindungen nicht mittels der Carbonylfunktion, sondern mittels der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung, z. B.:



Mit diesen wenigen Beispielen sei die Besprechung dieses Themas abgeschlossen. Mit ihm dürfte wieder eine ganz neue Facette der Organozinn-Chemie geöffnet sein, nämlich die Verwendung von Organozinn-Verbindungen in der organischen Synthese.

Die Hydrostannolyse von Metall-Kohlenstoff-Bindungen und die Reaktionen der entstandenen Zinn-Metall-Verbindungen

Wenn man Triphenylzinnhydrid mit den Alkylverbindungen von Metallen aus der zweiten Gruppe reagieren läßt, tritt unter Abscheidung feinverteilter Metalle weitgehende Zersetzung ein. Bringt man dagegen bestimmte Koordinationskomplexe solcher Metallalkyle mit Triphenylzinnhydrid zusammen, dann erhält man unter Bildung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe Triphenylzinn-Metall-Komplexe ganz definierter Zusammensetzung. Diese Reaktionen seien an einigen Beispielen erläutert:

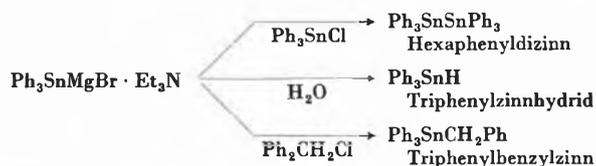


Die Reaktionen (5) und (2) sollen einer näheren Betrachtung unterzogen werden.

Wenn Triphenylzinnhydrid in Ätherlösung mit dem Äthylmagnesiumbromid-Triäthylamin-Komplex zusammengebracht wird, entsteht ein Triäthylamin-Komplex des Triphenylzinnmagnesiumbromids in der Form eines in Äther unlöslichen Öles⁴⁹:

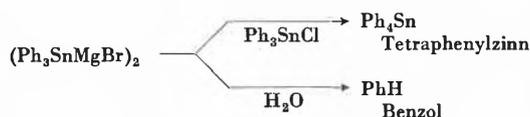


Dieses Produkt zeigt alle Reaktionen, die man von einer Verbindung der angegebenen Struktur erwartet:

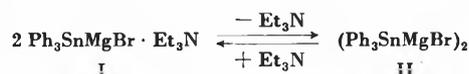


Erhitzen des flüssigen Triäthylamin-Komplexes bei 60° im Hochvakuum führte nach etwa 5 Stunden zu einem festen Produkt mit der Zusammensetzung Ph_3SnMgBr , das sich bei der Molekulargewichtsbestimmung als ein Dimeres herausstellte: $(\text{Ph}_3\text{SnMgBr})_2$.

Erstaunlicherweise waren die chemischen Reaktionen dieses Triäthylamin-freien Produktes ganz verschieden von denen des Triäthylamin-Addukts:



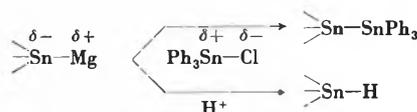
Überdies wurde gefunden, daß es sich bei der Bildung dieser beiden Organozinn-Magnesium-Verbindungen um eine umkehrbare Reaktion handelt:



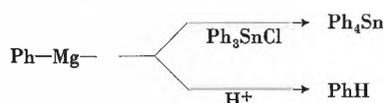
Ähnliche reversible Veränderungen geschehen, wenn Äther als komplexierender Ligand verwendet wird. Mit sehr starken Komplexbildnern, z. B. TMED, treten keine Veränderungen in der chemischen Reaktivität auf. Das TMED kann nicht aus der Verbindung entfernt werden, und diese zeigt nur die für Verbindung I charakteristischen Reaktionen.

⁴⁹ H. M. J. C. CREEMERS, J. G. NOLTES und G. J. M. VAN DER KERK, *J. Organometal. Chem.* 14 (1968) 217.

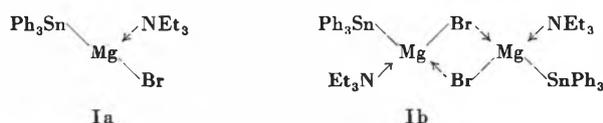
Aus den unterschiedlichen Reaktionen ist es klar, daß bei der Eliminierung des Triäthylamins aus I eine tiefgreifende Strukturänderung stattfindet. Die Reaktionen der Verbindung I deuten auf die Anwesenheit einer an Magnesium gebundenen Triphenylzinngruppe:



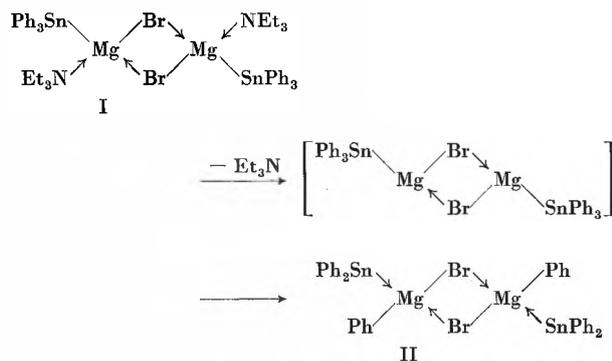
Die Reaktionen der Verbindung II erinnern an das Benehmen einer normalen Grignard-Verbindung und suggerieren die Anwesenheit einer Phenyl-Magnesium-Bindung im Molekül.



Das bedeutet aber, daß beim Übergang von I in II eine 1,2-Phenylverschiebung stattfindet, die durch die Zugabe eines Elektronendonors (Triäthylamin) wieder rückgängig gemacht wird. Das Molekulargewicht von I ist noch nicht bestimmt worden. Die Verbindung dürfte ein Monomeres sein (Ia), oder, wahrscheinlicher, ein Dimeres (Ib):

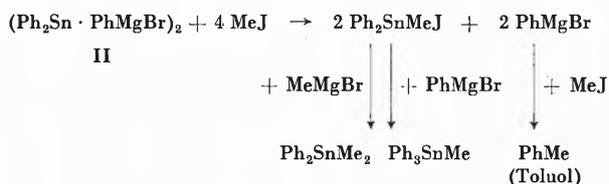


Es liegt nun auf der Hand, anzunehmen, daß die Phenylverschiebung vom Zinn zum Magnesium stattfindet, wenn letzteres durch Verlust des koordinierten Triäthylamins koordinativ ungesättigt wird. Hierbei fungiert die Phenylgruppe als Elektronendonator und verschiebt sich deshalb als Phenylanion:



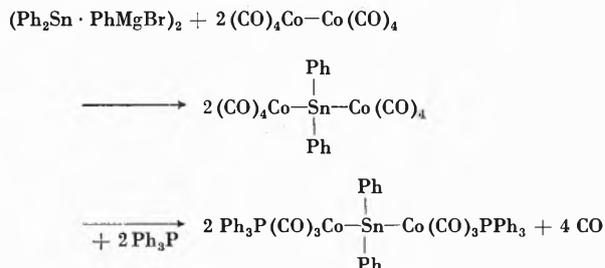
Die hierdurch entstehende Phenylmagnesiumgruppe wird für die typischen «Grignard-Reaktionen» der Verbindung II verantwortlich gehalten. Es wird angenommen, daß durch den Verlust des Phenylanions das Zinn in der entstandenen Diphenylzinngruppe vom formell 4-wertigen in den formell 2-wertigen Zustand übergeht und daß sodann das Diphenylzinn als elektronenspendendes Carben-Analoges, also als «Stannen», koordinativ am Magnesium gebunden bleibt.

Starke Hinweise dafür, daß diese Auffassung zutrifft, haben wir aus bestimmten chemischen Reaktionen der Verbindung II erhalten:



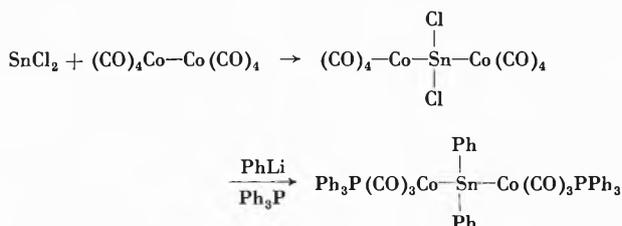
Durch gaschromatographische Analyse der Reaktionsprodukte wurden die erwarteten Verbindungen Diphenyldimethylzinn, Triphenylmethylzinn und Toluol tatsächlich gefunden.

Ein noch direkterer Hinweis ist die Reaktion von Verbindung II mit Dikobaltoktacobonyl:



Die weitere Umsetzung des entstandenen Bis(Kobalt-tetracobonyl)diphenylzinn mit Triphenylphosphin geschah nur deswegen, weil das entsprechende Endprodukt besser zu handhaben war.

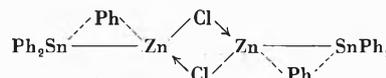
Das gleiche Endprodukt wurde nun auf folgendem Reaktionswege hergestellt:



Die Reaktion von Dikobaltoktacobonyl mit SnCl_2 war schon von BONATI und Mitarbeitern⁵⁰ (1965) beschrieben worden.

Bis jetzt war es nicht gelungen, Diphenylzinn in monomerer Form zu erhalten. Bekanntlich bildet es, wenn es in geeigneten Reaktionen entsteht, z. B. durch katalytische Zersetzung von Diphenylzinnhydrid, zyklische und lineare Oligomere, wie vor einigen Jahren von NEUMANN⁵¹ gezeigt wurde. Stabilisierung von monomerem Diphenylzinn mittels elektronenspendender Komplexbildner hat nicht zum Erfolg geführt. Aus unserer Arbeit geht nun hervor, das Diphenylzinn – oder vielmehr Diphenylstannen – als solches stabilisiert wird, wenn es selbst als Elektronendonator auftritt, oder, anders gesagt, wenn es mit elektrondefizienten Liganden zusammengebracht wird.

Ähnliche Reaktionen wurden für die entsprechenden Zinkverbindungen gefunden⁵². Diese Reaktionen, die teilweise einen etwas anderen Verlauf haben, werden hier nicht in Einzelheiten besprochen. Es sei hier nur erwähnt, daß aus kernmagnetischen Resonanzmessungen hervorgeht, daß bei den Zinkanalogen eine *vollständige* Übertragung einer Phenylgruppe vom Zinn zum Zink *nicht* stattfindet. Die Übertragung bleibt hier bei einer Art «three centre two electron bond»-Beziehung stehen, wenn auch, je nach Umständen, doch die für die früher genannten Strukturtypen I und II charakteristischen Reaktionen auftreten. Im Augenblick bevorzugen wir für die Triphenylzinnzinkhalogenide in Abwesenheit von koordinierenden Liganden folgendes Strukturbild:



Eine definitive Antwort ließe sich vielleicht mit Hilfe von Mößbauer-Spektren erzielen.

Dank

Dem «International Tin Research Council» (London) sei gedankt für die Unterstützung dieser Arbeiten und für die Erlaubnis zur Publikation.

⁵⁰ F. BONATI, S. CENINI, D. MORELLI und R. UGO, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1 (1965) 107; *Chem. Abstr.* 64 (1966) 13730. *J. Chem. Soc. A* 1966, 1052.

⁵¹ W. P. NEUMANN und K. KÖNIG, *Angew. Chem.* 74 (1962) 215. *Liebigs Ann. Chem.* 677 (1964) 1.

⁵² F. J. A. DES TOMBE, G. J. M. VAN DER KERK und J. G. NOLTES, *J. Organometal. Chem.* 13 (1968) P 9.