ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

70. Jahrgang / Nr. 10, 1958 / Seite 298–306

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE« · VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTRASSE

SONDERDRUCK

Neue Ergebnisse der Organozinn-Forschung*)

Von Prof. Dr. G. J. M. van der KERK, Dr. J. G. A. LUIJTEN und J. G. NOLTES

Institut für Organische Chemie T. N. O., Utrecht

Es wird eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Organozinn-Forschung gegeben. Zahlreiche neue, teilweise hier erstmals mitgeteilte Synthesen erlauben es, eine Fülle interessanter Verbindungen herzustellen. Auf einige neue Anwendungsmöglichkeiten von bestimmten Typen von Organozinn-Verbindungen wird hingewiesen. Besonders aussichtsreich erscheint die Verwendung im Pflanzenschutz.

Einleitung

Die Kohlenstoff-Verbindungen der Metalle der vierten Hauptgruppe des Periodensystems müssen zu den stabilsten Organometall-Verbindungen überhaupt gerechnet werden. In diesen metallorganischen Verbindungen ist die Metall-Kohlenstoff-Bindung verhältnismäßig inert, sowohl gegen hydrolysierende als gegen oxydierende Einflüsse. Dementsprechend sind, im Gegensatz zu den meisten anderen metallorganischen Verbindungen, die organischen Derivate der Elemente der vierten Hauptgruppe zu Alkylierungen oder Arylierungen nur wenig geeignet.

Diese hohe Stabilität hängt zusammen mit der in dieser Hauptgruppe immer wieder auftretenden Hybridisierung der s- und der p-Elektronenbahnen in der Valenzhülle zu der tetraedrischen sp^3-Konfiguration. Hierdurch haben in dieser Hauptgruppe alle Verbindungen vom Typus R_4M in großen Zügen übereinstimmende physikalische und chemische Eigenschaften. Die auftretenden Unterschiede stehen direkt oder indirekt damit in Zusammenhang, daß sich in der Reihenfolge C, Si, Ge, Sn, Pb der Atomradius verdoppelt (von 0,77 auf 1,52). Die Folgen sind z. B.:

1. Die sterischen Einflüsse von Substituenten werden weniger wichtig. In der gegebenen Reihenfolge sinkt die gegenseitige Beeinflussung der Substituenten und auch ihre abschirmende Wirkung auf das Zentralatom. Dies erleichtert im allgemeinen den Angriff chemischer Reagenzien auf die Metall-Kohlenstoff-Bindungen.

2. Die interatomaren Distanzen werden größer, was zu einer Verringerung der Bindungskräfte führt. Dies äußert sich in einer stetigen Abnahme der Thermo- und der Photostabilität. Bekanntlich werden Organoblei-Verbindungen durch Wärme oder Licht ziemlich leicht zersetzt.

3. Die Elektronegativität nimmt ab. Diese Verringerung ist besonders stark bei dem Übergang vom Kohlenstoff zum Silicium als Zentralatom. Die Element-Kohlenstoff-Bindung wird hierdurch in der genannten Reihenfolge

*) Erweiterte Fassung eines Vortrags, gehalten am 28. November 1957 auf der Vortragstagung „Organozinn-Verbindungen" des Zinn-Informationsbüros (Düsseldorf) in Frankfurt/Main.

immer stärker polar und deswegen empfindlicher gegen den Angriff von polaren Reagenzien. Eine wichtige Folge ist auch, daß der polare Charakter des Halogens in den Verbindungen R_3MCl stark zunimmt. Während hier die Kohlenstoff-Halogen-Bindung verhältnismäßig stabil ist, wird die korrespondierende Silicium-Halogen-Bindung leicht hydrolysiert. Verbindungen vom Typus R_3SnCl haben schon partiellen Salzcharakter. In der Serie R_3MOH nimmt von Silicium bis Blei der Basencharakter zu. Trialkyl-zinnhydroxyde sind schon ausgesprochene Basen.

Ein wichtiger Unterschied zwischen Kohlenstoff und den übrigen Elementen der vierten Hauptgruppe ist, daß die letzteren nicht an die Oktettregel gebunden sind. Ihre maximale Kovalenz kann u. U. durch Mitbeteiligung von d-Bahnen in der Valenzhülle erhöht werden. Dadurch können Bindungstypen auftreten, die bei einfachen Kohlenstoff-Verbindungen nicht möglich sind, z. B. die d_π-p_π-Bindung („*dative bond*"), welche zustande kommt, wenn ein bereits kovalent gebundener, elektropositiver Substituent an ungefüllte d-Bahnen des Zentralatoms Elektronen abgibt. Demgegenüber erleiden alle Elemente außer Kohlenstoff eine bestimmte Einschränkung der Bindungsmöglichkeiten, wegen der Schwierigkeit (Si) oder sogar Unmöglichkeit, echte Doppelbindungen (p_π-p_π) einzugehen.

Wegen dieser nicht genau abzuwiegenden Einflüsse ist man noch weit davon entfernt, eine so rationelle Beschreibung der Bindungsverhältnisse bei den Organozinn-Verbindungen geben zu können, wie es heute schon für die einfachen Kohlenstoff-Verbindungen möglich ist. Obwohl durch manche Untersuchungen der letzten Jahrzehnte schon viele qualitative Erkenntnisse gewonnen wurden, ist die Organozinn-Chemie an erster Stelle noch immer eine Erfahrungschemie.

Da hier ein Überblick über einige neuere Entwicklungen auf dem Organozinn-Gebiet gegeben werden soll, wird auf weitere allgemeine Betrachtungen verzichtet und auf die neueren Zusammenfassungen über Organometall-Verbindungen von *Coates*[1]) und von *Rochow*, *Hurd* und *Lewis*[2]) verwiesen. Außerdem seien hier genannt das betreffende Kapitel im klassischen Werk über Organometall-Verbindungen von *Krause* und *v. Grosse*[3]) und die jüngeren Organozinn-Übersichten von *Jones* und *Gilman*[4]) sowie von *Luijten* und *van der Kerk*[5, 6]). Dort findet man auch weitere Literatur.

Einige Eigenschaften der Organozinn-Verbindungen und der Zinn-Kohlenstoff-Bindung

Wie CH_4 in der organischen Chemie, so könnte man das Stannan SnH_4 als Grundkörper der kovalenten Zinn-Chemie betrachten. Das wäre aber eine reine Formalität, da die Eigenschaften der Zinn-Wasserstoff-Bindung sich ganz erheblich von denen der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung unterscheiden. Z. B. wird die Sn—H-Bindung außerordentlich leicht oxydiert zu Sn—OH und die Thermostabilität der Sn—H-Bindung steht weit hinter derjenigen der C—H-Bindung zurück. Eine größere Ähnlichkeit besteht zwischen Sn—C- und C—C-Bindungen. Die Sn—C-Bindung zeigt erhebliche Thermostabilität — erst oberhalb 200 °C tritt langsame Pyrolyse ein — und sie ist auch ziemlich widerstandsfähig gegen oxydierende Einflüsse. Ein deutlicher Unterschied besteht erst in der Empfindlichkeit gegen stark polare Reagenzien. Hierauf wird noch eingegangen werden.

Wenn man im SnH_4 die Wasserstoff-Atome durch Alkyl-Gruppen ersetzt, so kommt man allmählich zu stabileren Verbindungen. Die höchste Stabilität wird in den symmetrischen Tetraalkyl- (bzw. -aryl)-Verbindungen vom Typ R_4Sn erreicht.

Tatsächlich betrachtet man heute die Organozinn-Chemie fast ausschließlich als die Summe der Möglichkeiten, die sich durch die verschiedenartigen Substitutionen der Grundkörperklasse R_4Sn ergeben. In der Praxis werden die Organozinn-Verbindungen nach der Zahl der direkten Zinn-Kohlenstoff-Bindungen klassifiziert. Wenn man mit R alle Gruppen bezeichnet, die durch Kohlenstoff am Zinn gebunden sind, und mit X alle übrigen am Zinn möglichen Substituenten, so ergibt sich folgende Reihe:

R_4Sn	R_3SnX	R_2SnX_2	$RSnX_3$
I	II	III	IV

Es sei hier auf die Besprechung der ganz wenigen und instabilen Verbindungen vom Typ R_2Sn verzichtet.

In den obengenannten Formeln steht R meist für einfache aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoff-Reste. Die Substituenten X können sein: Halogene, OH, OR, SH, SR, Säurereste usw.

Obschon heute die Zahl der bekannten Organozinn-Verbindungen recht beachtlich ist, war bis vor kurzem die Organozinn-Chemie eine relativ einfache „Kohlenwasserstoff-Chemie". Dies hatte seinen Grund darin, daß allgemeine Methoden für die Einführung von funktionellen Gruppen in die am Zinn gebundenen Kohlenwasserstoff-Gruppen fehlten. Vor zwei Jahren wurde in Utrecht eine neue Reaktion zur Bildung von Zinn-Kohlenstoff-Bindungen gefunden, die recht einfach die Einführung von funktionell-substituierten Gruppen erlaubt (s. unten).

Die Verbindungen R_4Sn

Die Organozinn-Verbindungen vom Typ R_4Sn sind sehr stabile kohlenwasserstoff-artige Verbindungen. Die niederen aliphatischen Glieder (Tetramethyl bis Tetrabutyl) sind leichtflüssige, bei Atmosphärendruck ohne Zersetzung destillierende Flüssigkeiten, die höheren Glieder (ab C_{12}) undestillierbare wachs-artige Verbindungen. Die Tetraaryl-Verbindungen, z. B. Tetraphenylzinn, haben hohe Schmelzpunkte und eine außerordentlich hohe Thermostabilität.

Bei Einwirkung von Chlor oder Brom verlieren die Tetraalkyl- oder -arylzinn-Verbindungen einen oder mehrere Kohlenwasserstoff-Reste unter Bildung von Alkyl- oder Arylzinnhalogeniden, z. B.

$$(C_2H_5)_4Sn + Br_2 \rightarrow (C_2H_5)_3SnBr + C_2H_5Br$$
$$(C_2H_5)_3SnBr + Br_2 \rightarrow (C_2H_5)_2SnBr_2 + C_2H_5Br$$

In gemischten SnR_4-Verbindungen treten diese Eliminierungsreaktionen viel leichter ein als in den symmetrischen Vertretern. Aus gemischt-substituierten Verbindungen werden die Reste R durch Halogene und Halogenwasserstoffe in der Reihenfolge eliminiert: o-Tolyl, p- und m-Tolyl, Phenyl, Benzyl, Methyl, Äthyl, n-Propyl, n-Butyl usw.

Diese Reihenfolge ist analog der, welche von *Kharasch*[7]) bei den Organo-quecksilber-Verbindungen gefunden wurde.

[1]) *G. E. Coates:* Organo-metallic compounds, Methuen & Co. Ltd., London 1956.
[2]) *E. G. Rochow, D. T. Hurd* u. *R. N. Lewis:* The Chemistry of Organometallic compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York 1957.
[3]) *E. Krause* u. *A. v. Grosse:* Die Chemie der metall-organischen Verbindungen, Berlin 1937.
[4]) *R. G. Jones* u. *H. Gilman*, Chem. Reviews *54*, 835 [1954].
[5]) *J. G. A. Luijten* u. *G. J. M. van der Kerk:* A survey of the chemistry and applications of organotin compounds, Tin Research Inst. Greenford 1952.
[6]) *J. G. A. Luijten* u. *G. J. M. van der Kerk:* Investigations in the field of organotin chemistry, Tin Research Inst. Greenford 1955.
[7]) *M. S. Kharasch* u. *A. L. Flenner*, J. Amer. chem. Soc. *54*, 674 [1932]; s. auch 6) l. c. S. 77—79.

Sekundär gebundene Alkyl-Gruppen — z. B. Isopropyl — werden leichter eliminiert als primär gebundene.

Besonders leicht werden gemischt-aliphatisch/aromatische Verbindungen durch polare Reagenzien gespalten. Dies läßt sich wohl teilweise durch den +I-Effekt der Alkyl-Gruppen erklären, der eine hohe Elektronendichte in den reaktiven Zentren induziert. Die Aryl-Gruppen werden aus solchen Verbindungen dann auch bereits durch milde Reagenzien eliminiert.

An ältere Untersuchungen von *Krause* und *Schmitz*[8]) anschließend, wurde gemeinsam mit Prof. *Lesbre* (Toulouse) die Einwirkung von Silbernitrat in absolutem Äthanol auf die Verbindungen der Serie: Tetraäthylzinn, Triäthyl-phenylzinn, Diäthyl-diphenylzinn, Äthyl-triphenylzinn und Tetraphenylzinn studiert[9]).

Bei 25 °C zeigten sich Tetraäthylzinn und Tetraphenylzinn vollkommen stabil, die drei übrigen Verbindungen wurden gespalten, aber qualitativ wie quantitativ in verschiedener Weise. $(C_2H_5)_3SnC_6H_5$ und $(C_2H_5)_2Sn(C_6H_5)_2$ reagieren mit $AgNO_3$ unter Bildung eines hellgelben Niederschlags der Doppelverbindung Phenylsilber-Silbernitrat, z. B.:

$$(C_2H_5)_2Sn(C_6H_5)_2 + 3\,AgNO_3 \rightarrow (C_2H_5)_2Sn(NO_3)_2 + (C_6H_5Ag)_2 \cdot AgNO_3$$

Diese Doppelverbindung wird durch Wärme oder Licht allmählich zersetzt zu Diphenyl, metallischem Silber und Silbernitrat.

Aus $C_2H_5Sn(C_6H_5)_3$ bildet sich unter den gleichen Verhältnissen sofort feinverteiltes Silber und Diphenyl. Bild 1 zeigt den quantitativen Verlauf dieser Umsetzungen.

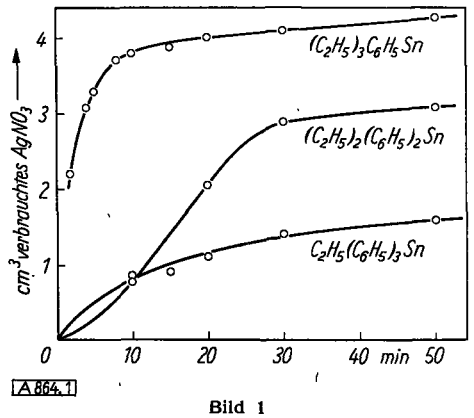
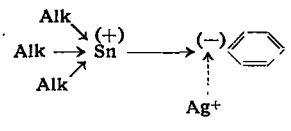


Bild 1
Die Reaktion von Äthylphenylzinn-Verbindungen mit Silbernitrat

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge $(C_2H_5)_3SnC_6H_5$, $(C_2H_5)_2Sn(C_6H_5)_2$, $C_2H_5Sn(C_6H_5)_3$ ab. Die Form der letzten Kurve unterscheidet sich erheblich von den beiden ersten. Diese Ergebnisse lassen sich qualitativ in folgender Weise erklären.

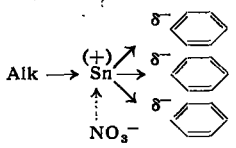
Wenn ein Zinn-Atom eine Phenyl-Gruppe trägt, ist die betreffende Zinn-Kohlenstoff-Bindung polarisiert nicht nur durch die elektronen-anziehende Wirkung der Phenyl-Gruppe, sondern auch in Abhängigkeit von den übrigen am Zinn-Atom haftenden Gruppen. In den Trialkyl-phenylzinn-Verbindungen üben die Alkyl-Gruppen einen starken +I-Effekt aus, und dieser führt zu einer hohen Elektronendichte an dem Kohlenstoff-Atom der Phenyl-Gruppe, das mit dem Zinn-Atom verbunden ist. Es muß angenommen werden, daß die Elektronendichte in der Reihenfolge Trialkyl-phenylzinn, Dialkyl-diphenylzinn, Alkyl-triphenylzinn absinkt. Bild 1 zeigt, wie in derselben Reihenfolge die Reaktionsgeschwindigkeit mit Silbernitrat geringer wird. Es ist naheliegend, daß eine hohe Elektronendichte am Bindungskohlenstoff-Atom der Phenyl-Gruppe die Spaltungsreaktion fördert, und zwar so, daß das Herannahen des Silber-Ions zum Kohlenstoff-Atom den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt:



[8]) *E. Krause* u. *M. Schmitz*, Ber. dtsch. chem. Ges. *52*, 2150 [1919].

[9]) *M. Lesbre, R. Buisson, J. G. A. Luijten* u. *G. J. M. van der Kerk*. Rec. Trav. chim. Pays-Bas *74*, 1056 [1955].

Diese Vorstellung wird durch die Beobachtung gestützt, daß im Falle des Triäthyl-phenylzinns und des Diäthyl-diphenylzinns primär die gelbe Phenylsilber-Verbindung gebildet wird. Im Falle des Äthyl-triphenylzinns wäre dann die Elektronendichte pro Kohlenstoff-Atom so gering geworden, daß jetzt das Herannahen des Nitrat-Ions zum Zinn-Atom die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt:



Die Bildung der Phenylsilber-Verbindung ist jetzt nicht mehr zu erwarten, da die freigesetzte Phenyl-Gruppe wohl vorzugsweise direkt zum Diphenyl dimerisiert wird:

$$2\,C_2H_5(C_6H_5)_3Sn + 2\,AgNO_3 \rightarrow 2\,C_2H_5(C_6H_5)_2SnNO_3 + 2\,Ag + C_6H_5 \cdot C_6H_5$$

Eliminierungsreaktionen können auch durch bestimmte Metallhalogenide ausgelöst werden. Es findet dabei ein Austausch von Alkyl-Gruppen und Halogen-Atomen statt. Besonders wichtig für die präparative Organozinn-Chemie ist die von *Kocheshkov*[10]) gefundene Umsetzung von Tetraalkyl- (bzw. Tetraaryl-)zinn-Verbindungen mit Zinntetrachlorid oberhalb 150 °C. Diese Umsetzung führt zu einer regelmäßigen Verteilung der vorhandenen Alkyl- oder Aryl-Gruppen über die beiden Zinn-Atome; sie bildet die Methode der Wahl zur Darstellung von sämtlichen Organozinn-Halogeniden aus den leicht zugänglichen Tetraalkyl- und Tetraarylzinn-Verbindungen (Tabelle 1).

$$3\,R_4Sn + SnCl_4 \rightarrow 4\,R_3SnCl \quad (1)$$

$$R_4Sn + SnCl_4 \rightarrow 2\,R_2SnCl_2 \quad (2)$$

$$R_4Sn + 3\,SnCl_4 \rightarrow 4\,RSnCl_3 \quad (3)$$

Tabelle 1
Darstellung von Organozinn-halogeniden nach *Kocheshkov*

Die Reaktionen (1) und (2) verlaufen nahezu quantitativ sowohl mit Tetraalkyl- wie mit Tetraarylzinn als Ausgangsmaterial. Für Reaktion (3) sind die aromatischen R_4Sn-Verbindungen am besten geeignet. Mit $SnBr_4$ erhält man in ähnlicher Weise die entsprechenden Bromide.

In Utrecht werden interessante Eliminierungsreaktionen studiert, die einen ersten Eindruck von der Stabilität der Zinn-Kohlenstoff-Bindung in Abhängigkeit von der Stellung funktioneller Substituenten geben[11]).

Nach neuen Methoden (s. unten) sind folgende Verbindungen dargestellt worden:

I	$(C_6H_5)_3SnCH_2CN$	Triphenyl-cyanomethylzinn
II	$(C_6H_5)_3SnCH_2CH_2CN$	Triphenyl-2-cyanoäthylzinn
III	$(C_6H_5)_3SnCH_2CH_2CH_2CN$	Triphenyl-3-cyanopropylzinn

Bei Behandlung mit Natronlauge wird in Verbindung I die Cyanomethyl-Gruppe abgespalten und es bildet sich Triphenyl-zinnhydroxyd. Die Verbindungen II und III werden ohne Aufspaltung einer Zinn-Kohlenstoff-Bindung zu den korrespondierenden carbonsauren Salzen verseift. Beim Ansäuren mit Salzsäure wird bei III die freie Carbonsäure gebildet:

$$(C_6H_5)_3Sn \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COONa \xrightarrow{HCl} (C_6H_5)_3Sn \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

γ-Triphenylstannyl-buttersäure
(Triphenyl-(3-carboxypropyl)-zinn)

[10]) *K. A. Kocheshkov*, Ber. dtsch. chem. Ges. *62*, 996 [1929]; *66*, 1661 [1933]; *K. A. Kocheshkov* u. *M. M. Nad*, ebenda *67*, 717 [1934]; *K. A. Kocheshkov, M. M. Nad* u. *A. P. Alexandrov*, ebenda *67*, 1348 [1934]; s. auch: *W. J. Jones, W. C. Davies, S. T. Bowden, C. Edwards, V. E. Davis* u. *L. H. Thomas*, J. chem. Soc. [London] *1947*, 1446.

[11]) Unveröffentl. Resultate.

Bei II gelingt es nicht (auch nicht bei p_H 3 bis 4) die freie Carbonsäure zu isolieren. Eine Phenyl-Gruppe wird unter Bildung eines unlöslichen inneren Salzes abgespalten:

$$(C_6H_5)_3Sn{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COONa \xrightarrow{HCl} [(C_6H_5)_3Sn{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOH] \rightarrow (C_6H_5)_2\overset{(+)}{S}n{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COO^{(-)} + C_6H_6$$

In der aliphatischen Reihe war es dagegen möglich, die freie Säure $(C_4H_9)_3Sn{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$ (β-Tributylstannylpropionsäure; Tributyl-(2-carboxyäthyl)zinn) durch Verseifung des Methylesters mit Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern zu erhalten. Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur einige Zeit haltbar. Bei längerem Stehen oder schneller beim Erhitzen zersetzt sie sich aber:

$$(C_4H_9)_3Sn{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOH \rightarrow \underset{\text{Butan}}{C_4H_{10}} + (C_4H_9)_2\overset{(+)}{S}n{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COO^{(-)}$$

Die Struktur des Reaktionsproduktes konnte bestätigt werden, da das gleiche Produkt durch die folgende Reaktion erhalten wurde:

$$(C_4H_9)_2\underset{Br}{Sn}{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOCH_3 \xrightarrow{NaOH} (C_4H_9)_2\underset{OH}{Sn}{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COONa \xrightarrow{HCl} (C_4H_9)_2\overset{(+)}{S}n{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COO^{(-)}$$

Hier soll der Mechanismus dieser Reaktionen nicht besprochen, sondern nur bemerkt werden, daß durch eine systematische Fortsetzung solcher Versuche unsere Kenntnis von den Eigenschaften der Zinn-Kohlenstoff-Bindung erheblich vertieft werden kann.

Die Verbindungen R_3SnX

Bei den Halogeniden — mit Ausnahme der Fluoride — hat die Zinn-Halogen-Bindung noch einen deutlich kovalenten Charakter. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist weit größer als die in Wasser. In wäßriger Lösung wird die Zinn-Halogen-Bindung nur wenig hydrolysiert. In den organischen Salzen ist der kovalente Charakter viel ausgeprägter als in den anorganischen. Z. B. kann man Triäthylzinn-acetat bei normalem Druck ohne Zersetzung destillieren (Kp 230 °C).

Die Hydroxyde R_3SnOH sind ausgesprochene Basen. Sie können Wasser abgeben:

$$2\ R_3SnOH \rightleftarrows R_3Sn{-}O{-}SnR_3 + H_2O$$

Die Neigung zur Anhydrid-Bildung nimmt mit Vergrößerung der Alkyl-Gruppen stark zu. Während beim Trimethyl-zinnhydroxyd die Wasserabspaltung der Einwirkung von metallischem Natrium bedarf, werden Triäthyl- und Tri-n-propyl-zinnhydroxyd schon durch Erhitzen oder beim Stehen im Vakuum über konz. Schwefelsäure dehydratisiert. Tri-n-butyl-zinnhydroxyd ist als solches nicht beschrieben, da es spontan zu dem flüssigen Tri-n-butylzinnoxyd dehydratisiert wird.

Rein formal stehen die Verbindungen R_3SnOH den tertiären Alkoholen nahe. Im Gegensatz zu den tertiären Äthern werden aber die Verbindungen R_3SnOR' sehr leicht hydrolysiert und stimmen darin mit den Alkalimetall-Alkoxyden überein. Ein deutlicher Unterschied ergibt sich auch *Grignard*-Verbindungen gegenüber:

$$R_3C{-}OH + R'MgCl \rightarrow R_3C{-}OMgCl + R'H$$
$$R_3SnOH + R'MgCl \rightarrow R_3SnR' + Mg(OH)Cl$$

Unter diesen Umständen findet also bei der Zinn-Verbindung eine Auf-Alkylierung statt.

Wie noch erörtert wird, fand man in Utrecht, daß bestimmte Vertreter dieser Klasse R_3SnX außerordentlich hohe Biozidität aufweisen, besonders Schimmelpilzen gegenüber.

Die Verbindungen R_2SnX_2

Die Dihalogenide sind kristalline Substanzen, die eine höhere Wasserlöslichkeit zeigen als die Monohalogenide. Mit Alkali bilden sich die sehr unlöslichen Oxyde der Zusammensetzung R_2SnO. Dies sind unschmelzbare, polymere Substanzen von ganz schwach basischem Charakter. Die freien Hydroxyde $R_2Sn(OH)_2$ sind nur in einigen Ausnahmefällen bekannt (Di-tert.-butyl- und Di-tert.-amylzinndihydroxyd). Normale Salze sind beschrieben worden, doch bilden sich, zumal mit den schwachen organischen Säuren, vorzugsweise die sehr stabilen und schwer löslichen basischen Salze der Zusammensetzung $R_2SnO{\cdot}R_2SnAc_2$.

Bestimmte Derivate vom Typ R_2SnX_2 haben heute große industrielle Bedeutung als Licht- und Hitzestabilisatoren für Polyvinylchlorid und ähnliche chlor-haltige Polymere. Seit der Entdeckung dieses stabilisierenden Effekts durch *V. Yngve*[12]) 1936 haben sich besonders die Dibutylzinn-Verbindungen in der Praxis durchgesetzt. Am bekanntesten sind jetzt wohl das Dibutylzinn-dilaurat und das Dibutylzinn-maleinat.

Eine gewisse Einschränkung des Anwendungsgebietes der Dibutylzinn-Verbindungen liegt in ihrer — wenn auch nicht sehr hohen — Toxizität. Hierdurch wird bis jetzt z. B. ihre Verwendung in Polyvinylchlorid-Verpackungsfolien für Nahrungsmittel verhindert. In der letzten Zeit haben einige Di-n-oktylzinn-Verbindungen als Polyvinylchlorid-Stabilisatoren wegen ihrer Ungiftigkeit und einer stabilisierenden Wirkung, die derjenigen der Dibutylzinn-Verbindungen kaum nachsteht, Interesse erregt[13]).

Die Verbindungen $RSnX_3$

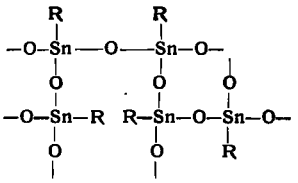
Die niederen Monoalkyl- (und -aryl)-zinn-trihalogenide ähneln in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften den Zinntetrahalogeniden. Sie zeigen eine beachtliche Wasserlöslichkeit und werden nur wenig hydrolysiert. Mit überschüssigem Alkali bilden sie die wasserlöslichen Alkalisalze der Alkylstannonsäuren, z. B.: $C_2H_5SnOONa$ (Äthylstannonsaures Natrium). Diese Salze werden schon durch Kohlensäure in die wasserunlöslichen und unschmelzbaren polymeren Stannonsäuren (RSnOOH) verwandelt.

Es nehmen also in der Reihenfolge RSnOOH, R_2SnO, R_3SnOH die basischen Eigenschaften der Alkylzinn-Gruppierungen zu. Auch hier muß der induktive Effekt der Alkyl-Gruppen zur Erklärung herangezogen werden. Je größer die Zahl der Alkyl-Gruppen, je größer die negative Ladung, die auf das Zinn-Atom induziert wird, desto stärker wird ein OH^--Ion abgestoßen. Es lassen sich aber nicht alle Verhältnisse auf der Basis des induktiven Effektes der Alkyl-Gruppen erklären. So ist noch nicht klar, weshalb das Triäthyl-zinnhydroxyd eine so viel stärkere Base ist als Trimethyl-zinnhydroxyd, ebenso wie Tripropyl- und die höheren Trialkyl-zinnhydroxyde.

In der aromatischen Reihe sind, *mutatis mutandis*, die basischen Eigenschaften durch die elektronenanziehende Wirkung der Phenyl-Gruppe stark herabgesetzt.

[12]) *V. Yngve*, AP. 2267777, 2267778, 2267779, 2307090 u. 2307092.
[13]) *J. G. A. Luijten* u. *S. Pezarro*, Brit. Plastics *30*, Nr. 5, 183 [1957].

Neuerdings werden die Orthotitansäure-Ester $Ti(OR)_4$ für die Darstellung von hitze- und hydrolyse-beständigen Oberflächenfilmen empfohlen. Durch geleitete Hydrolyse oder durch Wärmebehandlung unterliegen solche Ester einer Selbstkondensation unter Bildung von dreidimensionalen Titan-Sauerstoff-Polymeren. Die polymeren Alkylstannonsäuren lösen sich leicht in niederen Alkoholen. Ob dabei Alkylstannonsäure-Orthoester vom Typ $RSn(OR')_3$ oder Ester vom intermediären Typ $(RSnOOR')_n$ entstehen, ist noch nicht entschieden worden. Es war aber möglich, nach Verdunsten des Lösungsmittels und nachfolgender Hitzebehandlung transparente, harte Filme zu erhalten, für die folgendes Strukturschema wahrscheinlich ist:



Auch hier entstehen also vernetzte Polymere, aber es ist durch Variation der direkt am Zinn gebundenen Alkyl-Gruppe R möglich, diesen Zinn-Sauerstoff-Polymeren zusätzlich einen variablen „organischen" Charakter zu geben. Wie bei den Orthotitansäure-Estern hat es sich gezeigt, daß die Natur der Alkoxyl-Gruppe (bei den Alkylstannonsäure-Estern die Natur der Gruppe R') von Bedeutung für den Verlauf der Polykondensation ist.

Synthesen von Organozinn-Verbindungen

In der Literatur findet man zahlreiche Methoden zur Synthese von Organozinn-Verbindungen. Für die praktische Darstellung sind jedoch nur ganz wenige Methoden geeignet.

Direkte Synthese aus Zinn und Zinn-Legierungen

Die einfachste Methode zur technischen Darstellung der praktisch wichtigen Dialkylzinn-dichloride überhaupt wäre die direkte Anlagerung eines Alkylchlorids an metallisches Zinn:

$$Sn + 2\ RCl \rightarrow R_2SnCl_2$$

In der Organosilicium-Chemie wird diese Reaktion zur großtechnischen Darstellung von Dimethyl-dichlorsilan verwendet, und *Rochow*, der diese Methode entwickelte[14]), hat sie auch mit gewissem Erfolg auf die Herstellung von Dimethylzinn-dichlorid übertragen[15]). Bis jetzt aber ist die Anwendung auf die Methyl-Verbindung beschränkt geblieben, da unter den notwendigen Reaktionsbedingungen mit höheren Alkylchloriden fast ausschließlich Dehydrohalogenierung unter Bildung von $SnCl_2$, Wasserstoff und Alkenen auftritt. Unter Berücksichtigung der Beobachtung *Rochows*, daß kleine Mengen Kupfer einen starken katalytischen Effekt haben, sowohl in der Reaktion von Si als in der von Sn mit Methylchlorid, fragt man sich, ob es nicht möglich ist, auch für die Anlagerung höherer Alkylchloride geeignete Katalysatoren und Reaktionsbedingungen zu entwickeln. Dies könnte zu einer entscheidenden Verbilligung der Dialkylzinn-dichloride und damit zu einer erheblich größeren Anwendung der Dialkylzinn-Stabilisatoren führen.

Vollständigkeitshalber sei erwähnt, daß vereinzelte Fälle bekannt sind, in denen Halogen-Verbindungen sofort und in ziemlich glatter Reaktion am Zinn angelagert werden, z. B.

$$Sn + 2\ BrCH_2COOC_2H_5 \rightarrow (C_2H_5OOCCH_2)_2SnBr_2$$ [16])

$$2\ Sn + 3\ ClCH_2{\cdot}C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5{\cdot}CH_2)_3SnCl + SnCl_2$$ [17])

[14]) *E. G. Rochow:* An Introduction to the Chemistry of the Silicones, 2. Aufl., John Wiley & Sons Inc., New York 1951.
[15]) *A. C. Smith jr.* u. *E. G. Rochow*, J. Amer. chem. Soc. *75*, 4103 [1953].
[16]) *H. Gilman* u. *R. W. Leeper*, J. org. Chemistry *16*, 466 [1951]; s. auch: *B. Emmert* u. *W. Eller*, Ber. dtsch. chem. Ges. *44*, 2328 [1911].
[17]) *K. Shishido* u. *J. Kinukawa*, Japan. P. 6626, C. A. *49*, 9690 [1955].

Die letztgenannte Umsetzung ist sehr bemerkenswert, da sie in dem Dreiphasensystem: pulverisiertes Zinn, Wasser und Benzylchlorid, mit ausgezeichneter Ausbeute verläuft. Wir fanden die Reaktion:

$$Sn + 2\ BrCH_2{-}CH{=}CH_2 \rightarrow (CH_2{=}CH{-}CH_2)_2SnBr_2$$

Es muß aber bemerkt werden, daß in sämtlichen positiven Fällen eine Dehydro-halogenierung nicht möglich oder unwahrscheinlich ist, und zudem ein sehr reaktives Halogen-Atom vorliegt.

Mehr Erfolg hat man bisher mit Zinn-Legierungen gehabt, die sehr unedle Metalle erhalten. Bekannt ist die Umsetzung der Zinn-Natrium-Verbindung SnNa mit Alkylhalogeniden, z. B.:

$$4\ SnNa + 4\ C_2H_5Cl \rightarrow (C_2H_5)_4Sn + 4\ NaCl + 3\ Sn$$

Harada hat gezeigt, daß die Zugabe von 17—22% Zink zur Legierung den Verlauf in obengenannten Sinne begünstigt[18]).

Während nun diese Reaktion für die Darstellung des nahe verwandten Tetraäthylbleis in gewaltigem Maßstab angewandt wird, hat sie für die praktische Herstellung von Zinn-Verbindungen kaum Bedeutung erlangt.

Vor einigen Jahren wurde in Utrecht eine Variante dieser Methode gefunden, wobei man statt von dem wasserempfindlichen und entzündlichen SnNa von der viel leichter zu handhabenden Magnesium-Legierung Mg_2Sn ausgeht[19]):

$$Mg_2Sn + 4\ C_2H_5Br \rightarrow (C_2H_5)_4Sn + 2\ MgBr_2$$

Optimale Reaktionsbedingungen sind für die Äthyl-Verbindung ausgearbeitet worden.

Synthesen ausgehend von anorganischen Zinn-Verbindungen

Am wichtigsten sind hier die Umsetzungen von Zinntetrachlorid mit einigen Organometall-Verbindungen. Die erste Reaktion dieser Art wurde 1859 von *Buckton* beschrieben: Dialkylzink und Zinntetrachlorid[20]). Später hat man hierzu hauptsächlich die *Grignard*-Verbindungen verwandt[21]), und man darf wohl sagen, daß die weitaus größere Zahl der jetzt bekannten Organozinn-Verbindungen mit Hilfe von *Grignard*-Reagenzien erhalten worden ist. Auch für die technische Herstellung der Organozinn-Verbindungen macht man von dieser Reaktion Gebrauch, wobei die Alkylierung des Zinn-Atoms meistens bis zur Tetra-Verbindung fortgesetzt wird:

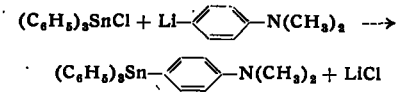
$$SnCl_4 + 4\ RMgCl \rightarrow R_4Sn + 4\ MgCl_2$$

Anschließend werden durch eine *Kocheshkov*-Disproportionierung die jeweils gewünschten Alkylzinnhalogenide erhalten. Anfangs sprach gegen diese Methode das Bedenken, Äther als technisches Lösungsmittel verwenden zu müssen. Die amerikanische Firma *Metal & Thermit Inc.* hat aber eine Methode ausgearbeitet, bei der in höhersiedenden inerten Lösungsmitteln gearbeitet werden kann (z. B. Toluol) und nur noch katalytische Äther-Mengen nötig sind[22]).

Neuerdings werden im Laboratorium statt der Organomagnesium-Verbindungen oft die Organolithium-Verbindungen als Ausgangsmaterial gebraucht. Besonders

[18]) *T. Harada*, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] *35*, 290 [1939]; ref. in Chem. Zbl. *1939*, II, 2912.
[19]) *G. J. M. van der Kerk* u. *J. G. A. Luijten*, J. appl. Chem. *4*, 307 [1954].
[20]) *G. B. Buckton*, Trans. Roy. Soc. [London] *149*, 426 [1859].
[21]) *W. J. Pope* u. *S. J. Peachey*, J. chem. Soc. [London], Proc. chem. Soc. *19*, 290 [1903]; s. für eine moderne Laboratoriumsvorschrift: *G. J. M. van der Kerk* u. *J. G. A. Luijten*, Org. Syntheses *36*, 86 [1956].
[22]) Metal and Thermit Corp., Erf. *H. E. Ramsden* u. *H. Davidson*, AP. 2675398; C. A. *48*, 10057 [1954].

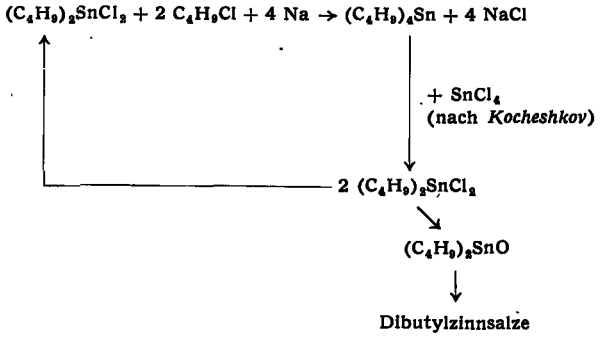
die Schule von *Gilman* hat sich hiermit beschäftigt[23]), um die Einführung von wasserlöslichen Gruppen am Zinn-Atom zu ermöglichen, z. B.:



In diesem Zusammenhang sei auch eine Darstellungsmethode für Tetraalkylzinn-Verbindungen genannt, die vor einigen Jahren in Utrecht ausgearbeitet worden ist[24]). In der von uns untersuchten Reaktion

$$SnCl_4 + 4\ C_4H_9Cl + 8\ Na \rightarrow (C_4H_9)_4Sn + 8\ NaCl$$

gelang es nicht, höhere Ausbeuten als 75% zu erhalten. Wichtig sind der Verteilungsgrad des Natriums, die Natur des Lösungsmittels und die Temperatur. Immer gingen aber 25–35% des Zinntetrachlorids in reduzierter anorganischer Form (als $SnCl_2$ und sogar als feinverteiltes Zinn) verloren. Weil für diese anorganische Reduktion kein einfaches Äquivalent in der Reihe der Alkylzinn-halogenide besteht, wurde der folgende Reaktionscyclus studiert:



So konnte eine Ausbeute von 85–90% erreicht werden. Die betreffende Alkylierungs-Reaktion wird am besten bei niederen Temperaturen (40–50 °C) und mit niedrig siedenden gesättigten Kohlenwasserstoffen ausgeführt.

Da durch die Arbeiten *K. Zieglers* die Voraussetzungen für die großtechnische Darstellung und Anwendung der Aluminiumalkyle gegeben sind, wäre daran zu denken, für Schwermetall-Alkylierungen die Alkylmagnesium-Verbindungen durch Alkylaluminium-Verbindungen zu ersetzen. *Ziegler* hat die Möglichkeit bereits für die Darstellung des Tetraäthylbleis angegeben[25]).

Synthesen ausgehend von Organozinn-Alkalimetall-Verbindungen

Besonders zur Darstellung gemischter Organozinn-Derivate hat man in den letzten Jahren die Trialkyl- und Triaryl-zinnatrium- und -lithium-Verbindungen verwendet.

Die Natrium-Verbindungen werden gewöhnlich in flüssigem Ammoniak hergestellt, wobei sich als Zwischenprodukte die Hexalkyl- und Hexaryldistannane bilden:

$$2\ R_3SnBr + 2\ Na \rightarrow R_3Sn{-}SnR_3 + 2\ NaBr$$
$$R_3Sn{-}SnR_3 + 2\ Na \rightarrow 2\ R_3SnNa$$

Für die Herstellung der entsprechenden Lithium-Verbindungen kann Äther als Lösungsmittel benutzt werden.

Gilman und Mitarbeiter haben sich näher mit den synthetischen Möglichkeiten dieser Verbindungen beschäftigt[26]). Durch Umsetzung mit reaktionsfähigen Halogen-Verbindungen können sehr verschiedene Gruppen am Zinn-Atom gebunden werden:

$$R_3SnLi + ClR' \rightarrow LiCl + R_3SnR'$$

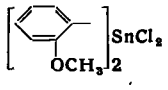
Die Einführung von funktionell substituierten Gruppen ist auch so nur in Ausnahmefällen möglich gewesen.

Synthesen mit Hilfe von Diazonium-Verbindungen und von Decarboxylierungs-Reaktionen

Nesmeyanov und Mitarbeiter[27]) haben vor etwa zwanzig Jahren beobachtet, daß die kristallinen Doppelsalze aus aromatischen Diazoniumchloriden und Zinntetrachlorid in siedendem Äthylacetat und in Anwesenheit von gepulvertem Kupfer, Zink oder Zinn wie folgt reagieren:

$$[R(arom.)N_2Cl]_2{\cdot}SnCl_4 + 2\ Me^{II} \rightarrow R_2SnCl_2 + 2\ N_2 + 2\ Me^{II}Cl_2$$

Diese Methode gestattet die Einführung von aromatischen Gruppen in solchen Fällen, in denen die *Grignard*-Methode versagt. So hat man z. B. aus dem Diazoniumchlorid des o-Methoxyanilins die Verbindung Bis-(o-methoxyphenyl)zinndichlorid erhalten.



Aliphatische Diazo-Verbindungen reagieren nach *Yakubovich* und Mitarbeitern mit Zinntetra-halogeniden unter Bildung α-substituierter Halogenalkylzinn-Verbindungen[28]), z. B.:

$$SnCl_4 + RCHN_2 \rightarrow (RCHCl)SnCl_3 + N_2$$

Die Reaktion geht weiter bis sämtliche am Zinn-Atom haftenden Halogen-Atome durch α-Halogenalkyl-Gruppen ersetzt sind.

Seyferth und *Rochow*[29]) haben diese Methode auf Organozinn-halogenide übertragen und erhielten Verbindungen, in denen Alkyl- und α-Halogenalkyl-Gruppen nebeneinander am Zinn gebunden sind.

Etwa mit diesen Methoden verwandt ist eine in Utrecht gefundene Reaktion zur Darstellung von Cyanomethylzinn-Verbindungen[30]). Durch Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit dem Natriumsalz der Cyanessigsäure erhielten wir das Triphenyl-zinncyanoacetat. Bei Erhitzung dieses Salzes im Vakuum über den Schmelzpunkt (142 °C) wurde CO_2 unter Bildung einer neuen Zinn-Kohlenstoff-Bindung abgespalten:

$$(C_6H_5)_3SnOOC{\cdot}CH_2{\cdot}CN \rightarrow (C_6H_5)_3Sn{\cdot}CH_2{\cdot}CN + CO_2$$

Merkwürdigerweise war es so nicht möglich, die $-CH_2COOC_2H_5$-Gruppe am Zinn einzuführen. Entweder wurde das entsprechende Halbestersalz der Malonsäure überhaupt nicht gebildet (im Falle des Triphenylzinnchlorids) oder es zerfiel thermisch in ganz verschiedener Weise (im Falle der Trialkyl-zinnchloride).

---

[23]) *H. Gilman* u. *C. E. Arntzen*, J. org. Chemistry *15*, 994 [1950].
[24]) *G. J. M. van der Kerk* u. *J. G. A. Luijten*, J. appl. Chem. *4*, 301 [1954].
[25]) *K. Ziegler* u. *H. Lehmkuhl*, diese Ztschr. *67*, 424 [1955].
[26]) *H. Gilman* u. *T. C. Wu*, J. Amer. chem. Soc. *77*, 3228 [1955]; dort weitere Literatur.
[27]) *A. N. Nesmeyanov*, *K. A. Kocheshkov* u. *W. A. Klimova*, Ber. dtsch. chem. Ges. *68*, 1877 [1935].
[28]) *A. Ya. Yakubovich*, *S. P. Makarov* u. *G. I. Gavrilov*, Zhur. Obshchei Khim. *22*, 1788 [1952]; ref. in C. A. *74*, 9257 [1953].
[29]) *D. Seyferth* u. *E. G. Rochow*, J. Amer. chem. Soc. *77*, 1302 [1955].
[30]) *G. J. M. van der Kerk* u. *J. G. A. Luijten*, J. appl. Chem. *6*, 93 [1956].

Synthesen ausgehend von Organozinnhydriden (Stannanen)[31])

Bisher standen noch keine allgemein anwendbaren Synthese-Methoden zur Einführung funktionell substituierter Gruppen an das Zinn-Atom zur Verfügung. In den letzten zwei Jahren haben wir in Utrecht eine neue Synthese für die Zinn-Kohlenstoff-Bindung ausgearbeitet, die zu gleicher Zeit einen weiteren Schritt auf dem Wege zu einer funktionellen Organozinn-Chemie darstellen dürfte[32, 33]).

Es wurde gefunden, daß Organozinnhydride — eine bisher wenig studierte Körperklasse — sich leicht an reaktive Doppelbindungen addieren. Die erste Reaktion, die in dieser Hinsicht studiert wurde, war die Addition von Triphenyl-zinnhydrid an Acrylonitril:

$$(C_6H_5)_3SnH + CH_2{=}CH{-}CN \rightarrow (C_6H_5)_3Sn{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CN$$
Triphenyl-(2-cyanoäthyl)zinn

Daß die Verknüpfung des Zinn-Atoms endständig erfolgt, wurde für diese Verbindung indirekt bewiesen durch ihre chemischen Eigenschaften und durch vergleichende IR-Messungen. In einem zweiten Falle:

$$(C_6H_5)_3SnH + CH_2{=}CH{-}C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_3Sn{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}C_6H_5$$
Triphenyl-(2-phenyläthyl)zinn

konnte die Struktur des Reaktionsproduktes durch Synthese einwandfrei bewiesen werden.

$$(C_6H_5)_3SnCl + BrMgCH_2{\cdot}CH_2{\cdot}C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_3Sn{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}C_6H_5$$
2-Phenyläthyl-magnesiumbromid

Ähnliche Reaktionen sind für Polyhalogenmethane, Trichlorsilan, Triphenylsilan, Trichlorgerman und Triphenylgerman beschrieben worden. Während aber diese Verbindungen mit Olefinen nur in Anwesenheit von Peroxyd-Katalysatoren reagieren und hier somit ein Radikal-Mechanismus angenommen werden muß, lagern sich die Organozinnhydride ohne jeglichen Katalysator sehr leicht an reaktive Doppelbindungen an. Es bestehen gute Gründe für die Annahme, daß es sich bei diesen letzten Reaktionen um einen ionischen Mechanismus handelt.

Die Addition findet statt durch Erhitzung eines äquimolekularen Gemisches der beiden Reaktionspartner auf 80–100 °C. Je nach Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung und des Hydrids ist die Reaktion innerhalb von einigen Minuten oder nach einigen Stunden beendet. Die Ausbeuten sind meistens nahezu quantitativ.

Aromatische Zinnhydride reagieren etwas leichter als aliphatische, doch finden auch mit letzteren die Additionen ohne Mitwirkung eines Katalysators statt.

Wenn man von Di- oder Trihydriden ausgeht, gelingt es, zwei bzw. drei neue Zinn-Kohlenstoff-Bindungen zu bilden. So war es z. B. möglich, eine interessante Serie leicht wasserlöslicher Organozinn-Verbindungen zu erhalten:

$(C_3H_7)_3SnCH_2CH_2COONa$	Natrium-tripropyl-(2-carboxyäthyl)zinn
$(C_3H_7)_2Sn(CH_2CH_2COONa)_2$	Dinatrium-dipropyl-bis-(2-carboxyäthyl)zinn
$C_3H_7Sn(CH_2CH_2COONa)_3$	Trinatrium-propyl-tris-(2-carboxyäthyl)zinn

Die synthetischen Möglichkeiten werden noch erhöht durch die große Stabilität der Zinn-Kohlenstoff-Bindung in diesen β- (oder entfernter) substituierten Gruppen. Bei der Besprechung der Verbindungen vom Typ R_4Sn ist dafür schon ein Beispiel gegeben worden. Ein weiteres Beispiel sei hier genannt:

$$(C_4H_9)_3Sn{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOCH_3 \xrightarrow{Br_2} (C_4H_9)_2\underset{Br}{Sn}{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOCH_3 + C_4H_9Br$$

Hier wird also mit Brom eine Butyl-Gruppe leichter abgespalten als die Carbomethoxyäthyl-Gruppe. Sogar aus der Verbindung

$$C_4H_9Sn(CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOCH_3)_3$$

wird mit Brom die Butyl-Gruppe selektiv eliminiert. Hierdurch ist es jetzt möglich, nicht nur funktionell substituierte Organozinn-Verbindungen vom Typ R_4Sn, sondern auch solche von den anderen Typen, R_3SnX usw., darzustellen.

Der Anwendungsbereich der neuen Synthese wird noch erweitert durch die Möglichkeit, die funktionellen Gruppen mit nucleophilen Reagenzien umzusetzen. Folgende Beispiele sollen dies zeigen:

$$(C_3H_7)_3Sn{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CN \xrightarrow[LiAlH_4]{} (C_3H_7)_3Sn{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}NH_2$$
Flüssig Kp_{12} 143–144 °C

$$(C_6H_5)_3Sn{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CN \xrightarrow[H_2O]{C_6H_5MgBr} (C_6H_5)_3Sn{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{-}\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{C}}{-}C_6H_5$$
Fp 79–80 °C

$$(C_4H_9)_3Sn{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COO{\cdot}CH_3 \xrightarrow[LiAlH_4]{} (C_4H_9)_3Sn{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2OH$$
Flüssig Kp_{12} 117–119 °C

$$(C_4H_9)_3Sn{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COO{\cdot}CH_3 \xrightarrow[H_2O]{2\ CH_3MgJ} (C_4H_9)_3Sn{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}{-}OH$$
Flüssig $Kp_{0,7}$ 133–138 °C

$CH_2{=}CH{-}R$ R =		Additionsprodukt		Fp °C.
$-CN$	Acrylonitril	$(C_6H_5)_3Sn{-}CH_2CH_2CN$	Triphenyl-(2-cyanoäthyl)zinn	93–94
$-CH_2CN$	Allylcyanid	$-CH_2CH_2CH_2CN$	Triphenyl-(3-cyanopropyl)zinn	80–81
$-COOCH_3$	Methylacrylat	$-CH_2CH_2COOCH_3$	Triphenyl-(2-carbomethoxyäthyl)zinn	47
$-CONH_2$	Acrylamid	$-CH_2CH_2CONH_2$	Triphenyl-(2-carbamoyläthyl)zinn	123–124
$-CH_2OH$	Allylalkohol	$-CH_2CH_2CH_2OH$	Triphenyl-(3-oxypropyl)zinn	105
$-OCOCH_3$	Vinylacetat	$-CH_2CH_2OCOCH_3$	Triphenyl-(2-acetoxyäthyl)zinn	46
$-CH_2OCOCH_3$	Allylacetat	$-CH_2CH_2CH_2OCOCH_3$	Triphenyl-(3-acetoxypropyl)zinn	65–66
$-CH(OC_2H_5)_2$	Acroleindiäthylacetal	$-CH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$	Triphenyl-(3.3-diäthoxypropyl)zinn	35,5–37,5
$-C_6H_{13}$	n-Okten-1	$-(CH_2)_7CH_3$	Triphenyl-n-oktylzinn	54–55
$-C_6H_5$	Styrol	$-CH_2CH_2{-}C_6H_5$	Triphenyl-(2-phenyläthyl)zinn	127
$-OC_6H_5$	Phenylvinyläther	$-CH_2CH_2OC_6H_5$	Triphenyl-(2-phenoxyäthyl)zinn	83
	4-Vinylpyridin		Triphenyl-[2-(4'-pyridyl)äthyl]zinn	112–113

Tabelle 2. Additions-Reaktionen des Triphenylzinnhydrids, $(C_6H_5)_3SnH$

In Tabelle 2 sind einige Resultate zusammengefaßt. Einfachheitshalber haben wir uns auf das Triphenylzinnhydrid als Ausgangsmaterial beschränkt.

Durch Addition von Organozinnhydriden an dreifach ungesättigten Systemen können entweder Organozinn-Verbindungen mit einer zum Zinn-Atom α-ständigen Doppelbindung oder solche mit zwei durch eine Alkylen-Gruppe getrennten Zinn-Atomen in der Molekel entstehen, z. B. aus Triphenylzinnhydrid und Phenylacetylen:

[31]) Die in diesem Abschnitt erwähnten Ergebnisse sind teilweise noch nicht veröffentlicht.
[32]) *G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten* u. *J. G. Noltes*, Chem. and Ind. *1956*, 352.
[33]) *G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes* u. *J. G. A. Luijten*, J. appl. Chem. *7*, 356 [1957].

$(C_6H_5)_3Sn-CH=CH-C_6H_5$	Triphenyl-β-styrylzinn	Fp 119–120 °C
$(C_6H_5)_3Sn-CH_2-CH(C_6H_5)-Sn(C_6H_5)_3$	1.2-bis(triphenylstannyl)-2-phenyläthan	Fp 139–140 °C

Polymere Organozinn-Verbindungen sind auf zwei Wegen aus Dialkylzinndihydriden erhalten worden:

a) durch Polyaddition an Phenylacetylen

$$(C_3H_7)_2SnH_2 + HC\equiv C-C_6H_5 \xrightarrow{\text{schnell, niedere Temperatur}}$$

$$C_3H_7-HSn-CH=CH-C_6H_5 \xrightarrow{\text{langsam, erhöhte Temperatur}}$$

$$-\left[-Sn(C_3H_7)-CH_2-CH(C_6H_5)-\right]_n- \quad \text{dickflüssiges Öl}$$

b) durch Polyaddition an p-Divinylbenzol

$$(C_3H_7)_2SnH_2 + H_2C=CH-C_6H_4-CH=CH_2 \longrightarrow$$

$$-\left[-Sn(C_3H_7)-CH_2CH_2-C_6H_4-CH_2CH_2-\right]_n- \quad \text{kautschuk-ähnliches Polymeres}$$

Lesbre und *Buisson*[34]) haben eine interessante Erweiterung zu der bereits erwähnten Bildung von Zinn-Kohlenstoff-Bindungen mittels Diazo-Verbindungen gegeben. Organozinnhydride zeigten sich in dieser Hinsicht viel reaktionsfähiger als die bisher angewandten Organozinnhalogenide. Diese Reaktion ermöglicht die Synthese von α-substituierten Organozinn-Verbindungen:

$$R_3SnH + N_2CHR' \rightarrow R_3Sn{:}CH_2R' + N_2$$

So wurden Verbindungen erhalten, in denen $R = -C_3H_7$ und $-C_4H_9$ und $R' = -H$, $-COOC_2H_5$, $-CN$, $-COCH_3$ und $-COC_6H_5$. Alle diese α-substituierten Gruppen sind sehr locker am Zinn-Atom gebunden und werden leichter abgespalten als unsubstituierte Alkyl-Gruppen.

Es ist klar, daß durch diese kombinierten Möglichkeiten der Bereich der synthetischen Organozinn-Chemie sehr erweitert werden kann. Wenn wir uns vorstellen, wie groß in der organischen Chemie die Bedeutung von Art und Stellung funktioneller Gruppen für die Eigenschaften der betreffenden Verbindungen ist, dann lassen sich auch für die in dieser Weise erweiterte Organozinn-Chemie noch manche interessante Entwicklungen erwarten. Es wird hier besonders an die physiologischen Eigenschaften der Organozinn-Verbindungen gedacht, über die am Schluß dieses Artikels noch einiges gesagt wird.

Zur Darstellung der Organozinnhydride waren bis vor kurzem zwei Laboratorium-Methoden bekannt:

1. Die Umsetzung von Organozinnalkalimetall-Verbindungen mit Ammoniumhalogeniden in flüssigem Ammoniak[35]):

$$(C_6H_5)_3SnNa + NH_4Br \rightarrow (C_6H_5)_3SnH + NaBr + NH_3$$

2. Die Reduktion von Organozinn-halogeniden mit Lithiumaluminium-hydrid in ätherischer Lösung[36, 37]):

$$2\,(C_4H_9)_2SnCl_2 + LiAlH_4 \rightarrow 2\,(C_4H_9)_2SnH_2 + LiCl + AlCl_3$$

Wir fanden jetzt, daß die Reduktion von den Organozinn-Monohalogeniden zu den entsprechenden Stannanen in einem inerten Lösungsmittel mit Aluminiumamalgam-Wasser als reduzierendem System mit guter Ausbeute verläuft.

Auch in einer ganz anderen Richtung verdienen die Organozinnhydride einiges Interesse, und zwar als spezifische Reduktionsmittel. Es wurde schon gezeigt[38]), daß z. B. Triphenylzinnhydrid imstande ist, aliphatisch gebundene Amino-Gruppen und Halogen-Atome reduktiv zu eliminieren:

$$2\,(C_6H_5)_3SnH + CH_2=CH-CH_2NH_2 \rightarrow CH_2=CH-CH_3 + NH_3 +$$
Allylamin — Propen
$$(C_6H_5)_3Sn-Sn(C_6H_5)_3$$
Hexaphenyldistannan

$$(C_6H_5)_3SnH + CH_2=CH-CH_2Br \rightarrow CH_2=CH-CH_3 + (C_6H_5)_3SnBr$$
Allylbromid — Propen — Triphenylzinnbromid

Diese Reaktionen finden auch mit gesättigten Aminen und Halogeniden statt.

Neue Anwendungen der Organozinn-Verbindungen

Die Anwendung von Organozinn-Verbindungen als Stabilisatoren für Polyvinylchlorid und ähnliche Produkte ist schon angeführt worden, und wir verweisen hier auf Zusammenfassungen von *Smith*[39]), *Mack*[39]) und *Parker*[40]). Es sei kurz die Aufmerksamkeit auf die stark bioziden Eigenschaften bestimmter Organozinn-Verbindungen gelenkt.

Im Zusammenhang mit bereits länger laufenden Untersuchungen auf dem Fungizide-Gebiet wurde vor etwa sieben Jahren eine systematische Untersuchung über die fungitoxischen Eigenschaften der Organozinn-Verbindungen[41, 42]) angestellt. In den Tabellen 3 und 4 sind als Toxizitätswerte die Konzentrationen angegeben worden, die das Wachstum von vier Schimmelpilzen auf einem Malzagar-Nährboden gerade verhindern.

Ein erster Eindruck wurde erhalten durch die Untersuchung der Serie

$$(C_2H_5)_4Sn,\ (C_2H_5)_3SnCl,\ (C_2H_5)_2SnCl_2,\ C_2H_5SnCl_3.$$

Zum Vergleich wurden auch $SnCl_2$ und $SnCl_4$ in den Test aufgenommen (Tabelle 3).

Verbindung	Wachstumshemmende Konz. in ppm (mg/l). Malzagar, p_H ca. 6; 24 °C			
	Botrytis allii	*Penicillium italicum*	*Aspergillus niger*	*Rhizopus nigricans*
$(C_2H_5)_4Sn$	50	>1000	100	100
$(C_2H_5)_3SnCl$	0,5	2	5	2
$(C_2H_5)_2SnCl_2$	100	100	500	200
$C_2H_5SnCl_3$	>1000	>1000	>1000	>1000
$SnCl_2$	>1000	>1000	>1000	>1000
$SnCl_4$	>1000	>1000	>1000	>1000

Tabelle 3

Fungitoxische Eigenschaften von Äthylzinn-Verbindungen in Abhängigkeit von der Zahl der direkt am Zinn gebundenen Äthyl-Gruppen

Man sieht, daß die anorganischen Zinn-Verbindungen nicht fungitoxisch sind, und daß unter den organischen die Triäthyl-Verbindung sich durch hohe Wirksamkeit auszeichnet. Zinn bildet in dieser Hinsicht einen merkwürdigen Ausnahmefall. Man weiß, daß es verschiedene fungitoxische Metalle gibt, z. B. Quecksilber, Arsen, Kupfer, Cadmium und Zink. Die direkte Toxizität dieser Metalle ist

[34]) *M. Lesbre* u. *R. Buisson*, Bull. Soc. chim. France, Documentat. *1957*, 1204.
[35]) *C. A. Kraus* u. *W. N. Greer*, J. Amer. chem. Soc. *44*, 2629 [1922]; *R. F. Chamber* u. *P. C. Scherer*, ebenda *48*, 1054 [1926].
[36]) *A. E. Finholt*, *A. C. Bond jr.*, *K. E. Wilzbach* u. *H. I. Schlesinger*, ebenda *69*, 2692 [1947].
[37]) *G. J. M. van der Kerk*, *J. G. Noltes* u. *J. G. A. Luijten*, J. appl. Chem. *7*, 366 [1957].
[38]) *H. Verity Smith*, Plastics *17*, 264 [1952]; Brit. Plastics *27*, 176, 213, 307 [1954].
[39]) *G. P. Mack*, Kunststoffe *43*, 94 [1953].
[40]) *E. Parker*, ebenda *47*, 443 [1957].
[41]) *G. J. M. van der Kerk* u. *J. G. A. Luijten*, J. appl. Chem. *4*, 314 [1954].
[42]) Dieselben, ebenda *6*, 56 [1956].

nur wenig abhängig von der chemischen Form, in der sie sich befinden. Die Ionen sind toxisch und, soweit es organische Derivate gibt, zeigen diese ebenfalls hohe Wirksamkeit. Das Zinn verhält sich in dieser Hinsicht gänzlich verschieden, weil es nur in einer bestimmten organischen Form hohe Toxizität aufweist.

Die weitere Untersuchung ergab, daß in den Verbindungen R_3SnX die Fungitoxizität relativ wenig abhängig ist von X, jedoch stark abhängig von R (Tabelle 4).

$R_3SnOCOCH_3$ R =	Wachstumshemmende Konz. in ppm (mg/l). Malzagar, p_H ca. 6; 24° C.			
	Botrytis allii	*Penicillium italicum*	*Aspergillus niger*	*Rhizopus nigricans*
Methyl	20	20	200	200
Äthyl	1	2	5	2
n-Propyl	0,1	0,1	1	1
n-Butyl	0,1	0,1	0,5	0,5
n-Hexyl	1	10	20	100
n-Oktyl	>100	>100	>100	>100
Phenyl	2	1	0,5	10
$C_6H_5HgOCOCH_3$	0,5	0,5	0,5	5

Tabelle 4
Fungitoxizität von Verbindungen $R_3SnOCOCH_3$

Die höchste Aktivität findet man bei den Tri-n-propyl- und den Tri-n-butylzinn-Verbindungen. Die Fungitoxizität dieser Verbindungen ist, wie ersichtlich, von der gleichen Größenordnung wie die der organischen Quecksilber-Verbindungen.

Für weitere Einzelheiten dieser Untersuchungen muß hier auf die Original-Literatur verwiesen werden[41, 42]). Es sei nur noch erwähnt, daß während der letzten Jahre die Organozinn-Verbindungen in sämtlichen Richtungen auf ihre bioziden Effekte geprüft worden sind.

Dabei haben sich wichtige Anwendungsmöglichkeiten gezeigt. In Canada und den USA wird heute das Tributylzinnoxyd in steigendem Maße als Mittel zur Verhütung mikrobieller Schleimbildung bei der Papierfabrikation angewandt. Erfolgversprechende Ergebnisse liegen vor bei der Verhütung des Pilzbefalls von Anstrichen[43]) und auf dem Gebiet des Textil-[44]) und des Holzschutzes.

Von größter Wichtigkeit wäre es, für den Pflanzenschutz geeignete Organozinn-Verbindungen zu entwickeln. Bei diesen Anwendungen ist die Spezifität der toxischen Wirkung von ausschlaggebender Bedeutung. Man darf sagen, daß bei den meisten jetzt bekannten Organozinn-Verbindungen die Differenzen zwischen Fungi- und Phytotoxizität noch zu gering sind. Trotzdem gibt es schon heute Anhaltspunkte dafür, daß ganz beachtliche Unterschiede tatsächlich möglich sind. So ist z. B. die Fungitoxizität der Tributylzinn-Verbindungen etwa zehnmal größer als die der Triäthylzinn-Verbindungen. Bei der Phytotoxizität liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Weiter haben Triäthyl- und Triphenyl-zinnacetat ungefähr die gleiche Fungitoxizität. Die Phytotoxizität des letzteren ist aber erheblich geringer.

In den *Farbwerken Hoechst* ist unabhängig von unseren Arbeiten ein Versuchspräparat Brestan® entwickelt worden, mit dem vielversprechende Resultate bei der Bekämpfung von Pilzkrankheiten, zumal im Feldfruchtbau, erhalten worden sind[45]). „Brestan" ist ein Produkt auf Basis des Triphenylzinnacetats[46]).

Wegen dieser neuen Anwendungsmöglichkeiten hat sich auch das Interesse der Toxikologen und Pharmakologen den Organozinn-Verbindungen zugewandt. Dieses Gebiet wird jetzt insbesondere von den Arbeitsgruppen um *Lesbre* (Frankreich)[47]), *Barnes* (England)[48]) und *Klimmer* (Deutschland)[49]) studiert.

Vor etwa hundert Jahren — die erste Organozinn-Verbindung wurde 1852 von dem deutschen Chemiker *Löwig* hergestellt[50]) — fand die Organozinn-Chemie lebhaftes Interesse. Führte doch u. a. der Vergleich zwischen analogen organischen Derivaten des Siliciums, des Zinns und des Bleis *Mendelejeff* zu seiner berühmten Voraussage der Existenz eines noch unbekannten Elementes, das er Eka-Silicium nannte und das uns heute als Germanium bekannt ist. In der Folgezeit hat das Interesse an den Organozinn-Verbindungen abgenommen, während die Organosilicium- und die Organoblei-Chemie sich — ohne Zweifel auf Grund von wichtigen technischen Anwendungsmöglichkeiten — stark entwickelt haben. Seit dem zweiten Weltkrieg hat nun auch die Bearbeitung der Organozinn-Chemie stark zugenommen. Dafür ist bestimmt nicht nur die allgemein wahrnehmbare Renaissance der Organometall-Chemie verantwortlich zu machen. Bereits 1936 hat *Yngve* den ersten Anstoß für die praktische Großanwendung der Organozinn-Verbindungen gegeben. Es unterliegt keinem Zweifel, daß bei dem heutigen Arbeitsaufwand auf dem Organozinn-Gebiet das altehrwürdige Metall Zinn seine geschichtliche Bedeutung aufs neue bestätigen wird.

Die Autoren sind Dr. Ernest S. Hedges, Direktor des „International Tin Research Council" und des „Tin Research Institute" (London), sehr verbunden für sein stimulierendes Interesse. Dem „International Tin Research Council" sei gedankt für die Unterstützung unserer Arbeiten und für die Erlaubnis zur Publikation.

Eingegangen am 16. Januar 1958 [A 864]

[43]) *M. H. M. Arnold* u. *H. J. Clarke*, J. Oil Colour Chemists' Assoc. *39*, 900 [1956].
[44]) *H. J. Hueck* u. *J. G. A. Luijten*, J. Soc. Dyers Colourists, im Druck.
[45]) *J. Baumann*, Amtl. Pflanzenschutzbest. *9*, 44 [1957].
[46]) *K. Härtel*, „Anwendungsmöglichkeiten organischer Sn-Verbindungen in der Landwirtschaft". Vortrag gehalten am 28. November 1957 auf der Vortragstagung „Organozinn-Verbindungen" in Frankfurt/Main (vgl. diese Ztschr. *70*, 135 [1958]).
[47]) *F. Caujolle, M. Lesbre* u. *D. Meynier*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. *239*, 556, 1091 [1954]; Ann. pharmac. franç. *14*, 88 [1956]; *F. Caujolle, M. Lesbre, D. Meynier* u. *G. de Saqui-Sannes*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. *243*, 987 [1956].
[48]) *H. B. Stoner, J. M. Barnes* u. *J. I. Duff*, Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy *10*, 16 [1955]; ref. in C. A. *49*, 11181 [1955]; *J. E. Cremer*, Biochem. J. *67*, 87 [1957]; *J. H. Barnes* u. *H. B. Stoner*, Brit. J. Ind. Med. *15*, 15 [1958].
[49]) *O. Klimmer*, „Zur Pharmakologie und Toxikologie der Organozinn-Verbindungen". Vortrag, gehalten am 28. November 1957 auf der Vortragstagung „Organozinn-Verbindungen" in Frankfurt/Main. Wird demnächst veröffentl. in Arch. Toxikol. u. Arch. exp. Pathol.
[50]) *C. Löwig*, Liebigs Ann. Chem. *84*, 308 [1852].