

Schließlich wird es von Interesse sein, die Chemie der Me_6Gruppe , die Kinetik ihres Aufbaus und Abbaus und ihre chemische Resistenz näher zu untersuchen.

Zahlreiche wissenschaftliche Mitarbeiter haben auf dem erörterten Gebiet gearbeitet und so dessen Entwicklung ermöglicht. Wir möchten ihnen allen unseren besonderen Dank aussprechen. Dies gilt insbesondere für die Herren

D. Bauer, W. Beckmann, K.-D. Dohmann, R. Gerken, D. Giegling, F. Kahlenberg, F. Kuhnen, F. Liedmeier, H.-G. Nieder-Vahrenholz, K.-J. Niehues, H. Scholz, R. Siepmann, A. Simon, J. Tillack und H. Wöhrle. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – sind wir für die stetige Förderung sehr zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 8. Juni 1964 [A 403]

Die Hydrostannierung ungesättigter Verbindungen

VON PRIV.-DOZ. DR. W. P. NEUMANN [1]

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT GIESSEN
NACH ARBEITEN GEMEINSAM MIT E. HEYMANN, F. KLEINER, H. LIND, DR. H. NIERMANN,
J. PEDAIN, K. RÜBSAMEN, B. SCHNEIDER UND DR. R. SOMMER

Neue Arbeiten über die Addition von Organozinn-hydriden an Verbindungen mit $C=C$, $C \equiv C$, $C=O$, $C=N$, $N=N$, NCO , NCS und NO -Gruppen werden zusammengefaßt, weitere Ergebnisse mitgeteilt. Die Reaktionen verlaufen meistens radikalisch, seltener polar und können durch Katalysatoren sehr beschleunigt werden. Organozinn-hydride sind starke Radikalfänger und üben auf den Zerfall von Radikalbildnern weitgehende Einflüsse aus.

1. Einleitung

Die ersten organischen Verbindungen des Zinns sind seit 1849 bekannt [2]; bis 1960 stieg ihre Zahl auf etwa 2000 [3,4]. Jedoch wurden bis dahin an die vier Valenzen des Zinns überwiegend nur einfache Alkyl- oder Arylreste, ferner Halogen, Sauerstoff oder Säurereste gebunden. Die Zahl der Verbindungen, die funktionelle Gruppen haben oder den Stannylrest als Substituent in komplizierteren organischen Molekülen tragen, war demgegenüber gering. Der hauptsächliche Grund hierfür war, daß die C–Sn-Bindung früher mit sehr reaktiven metallorganischen Reagentien hergestellt werden mußte, was die Anwesenheit empfindlicher Gruppen ausschloß [3–5]. 1956 berichteten nun *van der Kerk* und Mitarbeiter über eine schonende Methode zur Knüpfung der C–Sn-Bindung, die Addition von Organozinn-hydriden $R_3\text{SnH}$, $R_2\text{SnH}_2$ und $RSnH_3$ an Olefine (a) und Alkine [6,7]. Da R' funktionelle Gruppen tragen kann, wurde

die Hydrostannierung [12] zur wichtigsten Darstellungsmethode für Zinnalkyle mit funktionellen Gruppen in den Alkylresten und gewann rasch an Interesse [5,13].



Solche Additionen von Organoelement-hydriden waren zwar beim Silicium [8,9] und Germanium [10], besonders aber in der dritten Hauptgruppe schon länger bekannt und vielfach zur Synthese verwendet worden. Beim Zinn waren sie jedoch zunächst nicht gelungen [11]. *Van der Kerk, Luijten und Noltes* [6,7] zeigten nun, daß solche Additionen (Hydrostannierungen [12]), z. B. (a), mitunter spontan, häufiger aber bei $60\text{--}100^\circ\text{C}$ innerhalb einiger Stunden ablaufen. Aliphatische Organozinn-hydride, die heute leichter in größerem Maßstab zugänglich sind, verhalten sich dabeiträger als aromatische und reagieren mit einigen Olefinen, wie n-Octen oder Allylalkohol, gar nicht [6,7].

In neuester Zeit sind nun die Kenntnisse auf diesem Gebiet ganz beträchtlich erweitert und auch vertieft worden. Neue Anwendungsmöglichkeiten und wirksame Katalysatoren wurden gefunden, und der Mechanismus ist jetzt, zumindest für zahlreiche Beispiele, aufgeklärt.

[1] Nach Vorträgen in Ludwigshafen, Frankfurt/M.–Höchst, Marburg, London, Frankfurt/M., Kiel, Marl, Tübingen, Freiburg/Brsg. und Münster/Westf., März 1963 bis Juni 1964.

[2] E. Frankland, Liebigs Ann. Chem. 71, 171, 212 (1849); 85, 329 (1853).

[3] E. Krause u. A. v. Grosse: Die Chemie der metallorganischen Verbindungen. Bornträger, Berlin 1937, Kapitel Zinn, S. 311–372.

[4] R. K. Ingham, S. D. Rosenberg u. H. Gilman, Chem. Rev. 60, 459 (1960). Dort zahlreiche Zitate.

[5] W. P. Neumann, Angew. Chem. 75, 225 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 165 (1963); dort zahlreiche Zitate.

[6] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten u. J. G. Noltes, Chem. and Ind. 1956, 352; J. appl. Chem. 7, 356 (1957); 9, 106 (1959).

[7] J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk: Functionally Substituted Organotin Compounds. Tin Research Institute, Greenford (England) 1958.

[8] Zusammenfassung: E. G. Rochow: Einführung in die Chemie der Silikone. Verlag Chemie, Weinheim 1952.

[9] Siehe z. B. R. M. Pike u. P. M. McDonagh, J. chem. Soc. (London) 1963, 2831; dort weitere Literatur.

[10] D. Quane u. R. S. Bottei, Chem. Rev. 63, 403 (1963).

[11] R. Fuchs u. H. Gilman, J. org. Chemistry 22, 1009 (1957).

[12] Diese Bezeichnung sei wegen ihrer Zweckmäßigkeit und offensichtlichen Analogie zu eingeführten Begriffen wie Hydroformylierung, Hydroborierung u. a. vorgeschlagen.

[13] J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk, Chimia 16, 122 (1962); dort weitere Literatur; A. J. Leusink, J. G. Noltes, H. A. Budding u. G. J. M. van der Kerk, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 83, 609 (1964).

Die Zahl der Arbeitsgruppen, die an dieser Entwicklung beteiligt sind, steigt ständig. So ist es gerechtfertigt, hier zusammenfassend über die Fortschritte zu berichten.

Es kann jedoch kein vollständiger Überblick über den heutigen Stand der organischen Chemie des Zinns gegeben werden. Auch auf anderen Teilgebieten wurden neue Entwicklungen in rascher Folge bekannt. Ihre Besprechung würde den hier gesteckten Rahmen sprengen. Kurz hingewiesen sei wenigstens auf die Erkenntnisse über die Pentakoordination am Zinn [14, 15], auf die Verwendung von Organozinn-hydriden als spezifische und sehr schonende Reduktionsmittel [16, 17] und auf die rasche Entwicklung bei den Alkyl- und Arylcyclotannanen [18–21]. Im übrigen sei auf eine frühere Zusammenfassung [5] verwiesen.

2. Olefine

a) Einführung von Alkylstanny-Resten

Bei einem Teil der Hydrostannierungen erschien es wünschenswert, Katalysatoren einzusetzen [6], um damit – im Hinblick auf die oft empfindlichen Organozinn-hydride – Reaktionszeiten abzukürzen oder Temperaturen herabzusetzen. Auch waren die Umsetzungen der besser zugänglichen Organozinn-hydride mit aliphatischen Resten (siehe Abschnitt 8) zu erweitern.

Die Ausbeute bei der Addition von Triphenylzinn-hydrid an Styrol bei 80 °C wurde durch 2 Mol-% Hydrochinon nicht beeinflußt [6, 7]. Benzoylperoxyd, Phenylazo-triphenylmethan und UV-Licht hatten bei ersten Versuchen keine Addition von Triphenylzinnhydrid an 1-Octen bewirkt [11]. Hieraus schloß man, daß die Hydrostannierung nicht radikalisch verlaufen könne, und nahm einen polaren Vierzentren-Mechanismus an [6, 13, 22]. Dabei wurden sterische Verhältnisse für die Richtung der Addition und eine Polarisation der C=C-Gruppe durch Substituenten für die Additionsbereitschaft überhaupt verantwortlich gemacht [22]. Auch die Elektronegativität des Zinns [23] legte eine Polarisation der Sn–H-Bindung gemäß $\text{Sn}^{\delta+}\text{—H}^{\delta-}$ und damit eine polare Reaktionsweise nahe. Hatte man doch schon bei der Si–H- und der Ge–H-Bindung (die Elektronegativitäten von Si, Ge und Sn unterscheiden sich, wenn überhaupt, nur wenig [23]) ein Zurücktreten der radikalischen Reaktionsweise, die bei der C–H-Bindung altbekannt ist, gegenüber der polaren beobachtet [9, 10]. Jedoch hatten polare Katalysatoren, wie feinverteilte Übergangsmetalle, die bei Si–H- oder Ge–H-Additionen wirk-

[14] M. J. Janssen, J. G. A. Luijten u. G. J. M. van der Kerk, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 82, 90 (1963); J. organometal. Chem. 1, 286 (1964), dort weitere Literatur; R. Okawara u. M. Ohara, Bull. chem. Soc. Japan 36, 624 (1963).

[15] W. P. Neumann, R. Schick u. R. Köster, Angew. Chem. 76, 380 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 385 (1964); dort weitere Literatur.

[16] Zusammenfassung: H. G. Kuivila, Adv. in organometal. Chem. 1, 47 (1964).

[17] Siehe z. B. D. H. Lorenz u. E. I. Becker, J. org. Chemistry 28, 1707 (1963); dort weitere Literatur.

[18] W. P. Neumann u. J. Pedain, Liebigs Ann. Chem. 672, 34 (1964).

[19] W. P. Neumann u. K. König, Liebigs Ann. Chem. 677 (1964), im Druck; Angew. Chem. 76, (1964), im Druck.

[20] D. H. Olson u. R. E. Rundle, Inorg. Chem. 2, 1310 (1963).

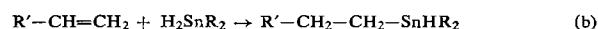
[21] W. V. Farrar u. H. A. Skinner, J. organometal. Chem. 1, 434 (1964).

[22] Siehe [7], besonders S. 20–28.

[23] Die Ansichten über die Elektronegativitäten von Si, Ge, Sn und Pb sind nicht einheitlich. Diskussion und weitere Literatur bei I. R. Beattie, Quart. Rev. 17, 382 (1963).

sam sind [9, 10], bei Organozinn-hydriden keinen günstigen Einfluß [11, 24].

Neuere Untersuchungen erwiesen, daß die Hydrostannierung von Olefinen durch einige Radikalbildner, wie Azoisobuttersäuredinitril oder Benzylhyponitrit, stark katalysiert wird [5, 24–28]. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Konzentration an Radikalbildner proportional [24, 27]. Die Anwendungsmöglichkeiten wurden damit breiter. Einige neue Beispiele sind in Tabelle 1 aufgeführt; sie zeigen auch, daß Dialkylzinn-dihydride stufenweise reagieren, wobei sich das Monoaddukt isolieren läßt (b) [26, 28, 29]. Auch bei der Polyaddition von Organozinndihydriden an α,ω -Diene, die zu linearen Polymeren führt [13], wirken radikalbildende Katalysatoren günstig [28]. Kürzlich konnte auch eine Katalyse



der Hydrostannierung (a) bzw. (b) durch UV-Licht (allerdings zum Teil mit Nebenreaktionen) nachgewiesen werden [29, 30, 67]. Die Reaktion verläuft also zumindest in diesen katalysierten Beispielen radikalisch.

Der Versuch, Benzoylperoxyd als Katalysator zu verwenden [11], mußte erfolglos bleiben, denn dessen Zerfall wird durch Organozinn-hydride stark induziert (siehe Abschnitt 7) und bewirkt schnelle, mit dem Kettenstart konkurrierende Abfangreaktionen [5, 25]. Das ebenfalls verwendete Phenylazotriphenylmethan lieferte bei 20 °C, wo es eingesetzt wurde [11], nicht genügend Radikale. Bei höherer Temperatur katalysiert es Hydrostannierungen dagegen [5, 26].

Auch die nichtkatalysierte Hydrostannierung von Olefinen verläuft, zumindest in allen bisher genauer untersuchten Beispielen, radikalisch und nicht polar, wie früher nach orientierenden Versuchen angenommen worden war. Bei Styrol (Abb. 1), Acrylsäure-methylester und weiteren α -Olefinen wurde dies deutlich gezeigt [27, 28].

Handelsübliches, mit Radikalfängern stabilisiertes Styrol wird bei 100 °C im Verlauf von etwa 7 Stunden durch Triäthylzinn-hydrid hydrostanniert (Kurve 2), wie nach früheren Befunden zu erwarten [6]. Die Reaktion läuft langsam an

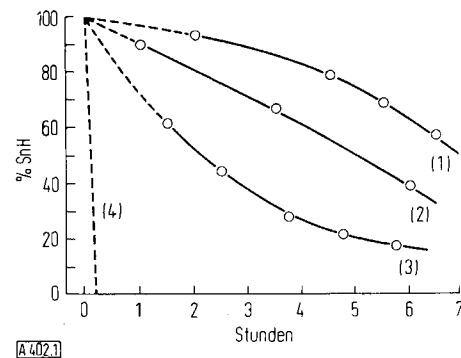


Abb. 1. Addition von Triäthylzinn-hydrid an Styrol nach Gleichung (a) bei 100 °C. Näheres im Text.

[24] H. Niermann, Dissertation, Universität Gießen 1961.

[25] W. P. Neumann, H. Niermann u. R. Sommer, Angew. Chem. 73, 768 (1961).

[26] W. P. Neumann, H. Niermann u. R. Sommer, Liebigs Ann. Chem. 659, 27 (1962).

[27] W. P. Neumann u. R. Sommer, Liebigs Ann. Chem. 675, 10 (1964).

[28] R. Sommer, Dissertation, Universität Gießen 1964.

[29] J.-C. Pommier u. J. Valade, Bull. Soc. chim. France 1963, 951; H. C. Clark, S. G. Furnival u. J. T. Kwon, Canad. J. Chem. 41, 2889 (1963); C. Barnetson, H. C. Clark u. J. T. Kwon, Chem. and Ind. 1964, 458.

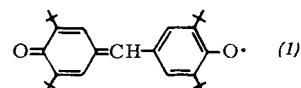
[30] H. C. Clark u. J. T. Kwon, Canad. J. Chem. 42, 1288 (1964).

Tabelle 1. Katalysierte Hydrostannierung von α -Olefinen.

Olefin	Organozinn-hydrid	Kataly-sator	Produkt	Kp [°C/Torr]	Rein-ausb. [%]	Lit.
Diallyläther [a]	(C ₂ H ₅) ₃ SnH	[d]	H ₂ C=CH—CH ₂ —O—(CH ₂) ₃ —Sn(C ₂ H ₅) ₃	135/12	89	[28]
Äthylenglykolmonoallyläther	(C ₄ H ₉) ₃ SnH	[d]	HO—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₃ —Sn(C ₄ H ₉) ₃	132/0,08	86	[28]
1,4-Pentadien [a]	(C ₂ H ₅) ₃ SnH	[d]	H ₂ C=CH—(CH ₂) ₃ —Sn(C ₂ H ₅) ₃	107/12	82	[28]
1,5-Hexadien [a]	(C ₄ H ₉) ₃ SnH	[d]	H ₂ C=CH—(CH ₂) ₄ —Sn(C ₄ H ₉) ₃	104/0,3	68 [b]	[26]
1,7-Octadien [a]	(C ₄ H ₉) ₃ SnH	[d]	H ₂ C=CH—(CH ₂) ₆ —Sn(C ₄ H ₉) ₃	123/0,3	63 [b]	[26]
1,7-Octadien [a]	(C ₄ H ₉) ₂ SnH ₂	[f]	[H ₂ C=CH—(CH ₂) ₆ —]— ₂ Sn(C ₄ H ₉) ₂	135/0,001	73	[47]
Triäthylstannyl-äthylen	(C ₂ H ₅) ₃ SnH	[d]	(C ₂ H ₅) ₃ Sn—(CH ₂) ₂ —Sn(C ₂ H ₅) ₃	109/0,35	86	[28]
1-Triäthylstannyl-2-propen	(C ₂ H ₅) ₃ SnH	[f]	(C ₂ H ₅) ₃ Sn—(CH ₂) ₃ —Sn(C ₂ H ₅) ₃	110/0,2	68	[47]
1-Triäthylstannyl-3-butene	(C ₂ H ₅) ₃ SnH	[d]	(C ₂ H ₅) ₃ Sn—(CH ₂) ₄ —Sn(C ₂ H ₅) ₃	101/0,001	67	[28]
1-Triäthylstannyl-4-penten	(C ₂ H ₅) ₃ SnH	[d]	(C ₂ H ₅) ₃ Sn—(CH ₂) ₅ —Sn(C ₂ H ₅) ₃	110/0,002	71	[28]
1-Penten-3-ol	(C ₂ H ₅) ₃ SnH	[d]	CH ₃ —CH ₂ —CH(OH)—(CH ₂) ₂ —Sn(C ₆ H ₅) ₃	Fp = 78 °C	100	[28]
2,4,4-Trimethyl-1-penten	(C ₄ H ₉) ₃ SnH	[f]	(CH ₃) ₃ C—CH ₂ —CH(CH ₃)—CH ₂ —Sn(C ₄ H ₉) ₃	96/0,25	74	[47a]
1-Octen	(iso-C ₄ H ₉) ₃ SnH ₃	[g]	(C ₈ H ₁₇) ₃ Sn—(iso-C ₄ H ₉) ₃	180/0,01	59	[47]
Methacrylsäure-methylester	(C ₂ H ₅) ₃ SnH ₂	[d]	CH ₃ O—CO—CH(CH ₃)—CH ₂ —SnH(C ₂ H ₅) ₂	63—65/0,5	33 [c]	[26]
1,5-Hexadien	(C ₄ H ₉) ₂ SnH ₂	[d]	H ₂ C=CH—(CH ₂) ₄ —SnH(n-C ₄ H ₉) ₂	80/ < 0,001	18 [c]	[47a]
Tetrafluoräthylen	(CH ₃) ₂ SnH ₂	[e]	HF ₂ C—CF ₂ —SnH(CH ₃) ₂	77,9/760	23	[29]
Dibutylallylzin	(iso-C ₄ H ₉) ₂ SnH ₂	[f]	[—C ₃ H ₆ —Sn(C ₄ H ₉) ₂ —C ₃ H ₆ —Sn(iso-C ₄ H ₉) ₂]— _n	Linear-Polymer, dickes Öl	[47a]	
Dibutylallylzin	(iso-C ₄ H ₉) ₃ SnH ₃	[f]	{(—C ₃ H ₆ —Sn(C ₄ H ₉) ₂ —C ₃ H ₆) ₃ [Sn—(iso-C ₄ H ₉) ₂]— _n }	Netz-Polymer, gummiartig	[47a]	
1,7-Octadien	(C ₄ H ₉) ₂ SnH ₂	[f]	[—C ₈ H ₁₆ —Sn(C ₄ H ₉) ₂]— _n	Linear-Polymer, Öl	[47a]	

[a] 100—300 % Olefin-Überschuss; [b] Rest: Diaddukt; [c] Als Nebenprodukt erhalten, Ausbeute dürfte durch Änderung der Mengenverhältnisse zu bessern sein; [d] Azoisobuttersäure-dinitril; [e] UV-Licht; [f] (iso-C₄H₉)₂AlH; [g] (C₈H₁₇)₃Al.

und wird später, wenn der Radikalfänger verbraucht ist, schneller [27]. Nicht stabilisiertes Styrol reagiert dagegen von Anfang an deutlich schneller (Kurve 3). Sehr schnell ist die Umsetzung beendet, wenn eine kleine Menge Azoisobuttersäure-dinitril zugegeben wird (Kurve 4). Stark gebremst wird der Ablauf dagegen, wenn eine geringe Menge des Phenoxyls (1) [31], eines starken Radikalfängers [27, 32], anwesend ist (Kurve 1).



Bemerkenswert ist auch, daß Styrol in Gegenwart von Radikalbildnern bei 100 °C nach (a) umgesetzt werden kann (Abb. 1, Kurve 4), ohne daß Polystyrol entsteht. Es läuft eine normale Radikalkettenreaktion [33] ab (c), bei der Styrol durch ein Stannyleradikal (2) angegriffen wird [27, 34]. Das entstehende Radikal (3) löst nun nicht, wie das z.B. bei analogen Siliciumhydriden bekannt ist [35], Polymerisation oder zumindest Telomerisation aus. Vielmehr wird es ausschließlich von weiterem Organozinn-hydrid abgefangen, wobei das Endprodukt der Hydrostannierung (4) und ein neues Stannyleradikal (2) entsteht. Die Kette wird gestartet, indem Radikale ·R' aus dem Katalysator das R₃SnH spalten. Bei der nicht-katalysierten Reaktion [6] dürfte ein Radikal, das thermisch aus Styrol entsteht, ·R' vertreten. Auch für andere Hydrostannierungen wurde kürzlich ein solcher Reaktionsverlauf nahegelegt [16, 36].

[31] M. S. Kharasch u. B. S. Joshi, J. org. Chemistry 22, 1435 (1957); G. M. Coppinger, J. Amer. chem. Soc. 79, 501 (1957).

[32] P. D. Bartlett u. T. Funahashi, J. Amer. chem. Soc. 84, 2596 (1962).

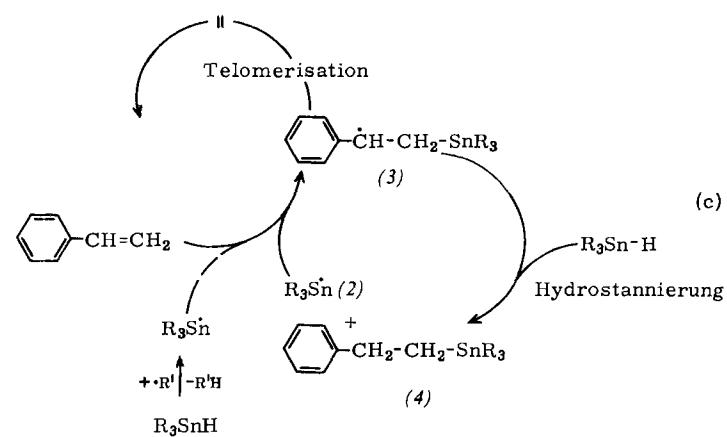
[33] Siehe hierzu C. Walling: Free Radicals in Solution. Wiley, New York 1957, besonders S. 239 ff.

[34] W. P. Neumann, R. Sommer u. H. Lind, Vortrag Chemiedozenten-Tagung, Freiburg/Brsg., 30. April 1964; Angew. Chem. 76, 597 (1964).

[35] Siehe z.B. R. Ch. Freidlina u. E. Z. Tschukowskaja, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 150, 1055 (1963); siehe auch [8, 9].

[36] D. J. Cooke, G. Nickless u. F. H. Pollard, Chem. and Ind. 1963, 1493.

Bisher wurden nur α -Olefine behandelt. Jedoch können auch Olefine mit mittelständiger Doppelbindung hydrostanniert werden [6, 7, 27]. Die Zahl der Beispiele ist indessen noch klein. Anscheinend ist es erforderlich



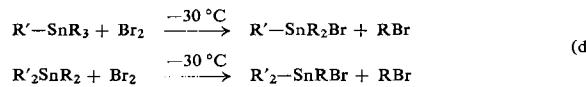
oder zumindest günstig, daß der C=C-Gruppe eine mesomeriefähige Gruppe benachbart ist. So reagieren z.B. Cyclohexen und Ölsäuremethylester selbst mit radikalbildenden Katalysatoren nicht [24, 26], Crotonester jedoch glatt. Hierbei wurde der radikalische Mechanismus sichergestellt [27]. Die Umsetzung verläuft bei 80 °C träge, ist durch wenig Phenoxy (1) völlig zu verhindern, wird aber durch 1 Mol-% Azoisobuttersäure-dinitril sehr beschleunigt und ist nach längstens 30 Minuten beendet.

b) Einführung von Dialkyl-halogenstannyl-Resten

Für weitere Synthesen und technische Anwendungen sind Stoffe der Art R'-SnR₂X interessant, die funktionelle Gruppen in R oder R', außerdem aber noch ein Halogenatom oder sonst eine negative Gruppe X im Stannylrest tragen. Ein großer Teil der biologisch wirk-

samen organischen Zinnverbindungen gehört der Reihe R_3SnX an [37]. Solche Stoffe können durch Hydrostannierung auf zwei Wegen gewonnen werden:

a) Man erhält nach (a) oder analog aus zwei Mol Olefin und einem Mol Dihydrid ein Zinntetraalkyl mit den gewünschten funktionellen Gruppen und spaltet dann mit Halogen einen Alkylrest ab (d). Es ist im Hinblick auf diesen Reaktionsschritt wichtig, von vornherein geeignete Alkylreste auszuwählen. Beachtet man die hieraus folgenden Einschränkungen, so lassen sich meist Ausbeuten von 60–90 % erzielen [38]. Ungünstig ist, daß jeweils ein bereits am Zinn gebundener Alkylrest verlorengeht.

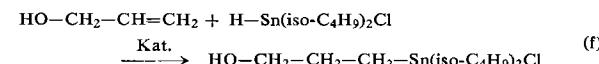


Seit den Arbeiten von *E. Krause* und Mitarbeitern [3, 39] ist bekannt, daß verschiedene C–Sn-Bindungen je nach Art des

b) Ein neuer und sehr guter Weg eröffnete sich durch die Beobachtung, daß Dialkylzinn-dihydride mit -dihalogeniden praktisch quantitativ die Dialkylzinnhalogeno-hydride [*] bilden (e) [44, 44a]. Diese sind weit reaktionsfähiger als die Dihydride und eignen sich, besonders mit radikalbildenden Katalysatoren, ausgezeichnet zur



Hydrostannierung [44a], z. B. (f). Die bisher verwendeten Olefine reagieren meist schon bei Raumtemperatur, oft sogar exotherm.



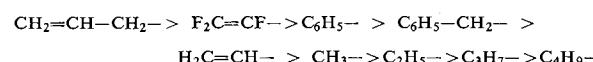
Diese elegante Synthese ist sicher noch ausbaufähig. Tabelle 2 führt einige so erhaltene Verbindungen mit dem Alkyl-halogenstannylyrest auf. Ähnliche Additionen gelangen auch mit Derivaten der Art $RSn(Hal)_2H$ [44a].

Tabelle 2. Hydrostannierung von Olefinen und Acetylen-Verbindungen mit Dialkyl-halogenozinnhydriden [44a] (Katalysator: Azo-isobuttersäure-dinitril, Temperatur meist 20–45 °C).

Olefin	Organozinn-hydrid	Produkt	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
Allylalkohol	(iso-C ₄ H ₉) ₂ SnClH	HO-(CH ₂) ₃ -SnCl(iso-C ₄ H ₉) ₂	152/0,4	81
Acrylnitril	(iso-C ₄ H ₉) ₂ SnClH	NC-(CH ₂) ₂ -SnCl(iso-C ₄ H ₉) ₂	107/0,06	89 [c]
1-Octen	(iso-C ₄ H ₉) ₂ SnClH	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -SnCl(iso-C ₄ H ₉) ₂	122/0,2	91
Acrylsäuremethylester	(iso-C ₄ H ₉) ₂ SnClH	CH ₃ -O-CO-(CH ₂) ₂ -SnCl(iso-C ₄ H ₉) ₂	111/0,3	71
Äthylenglykol-monoallylather	(C ₄ H ₉) ₂ SnClH	HO-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₃ -SnCl(C ₄ H ₉) ₂	151/0,3	91
α-Methylstyrol	(C ₆ H ₅) ₂ SnClH	C ₆ H ₅ -CH(CH ₃)-CH ₂ -SnCl(C ₆ H ₅) ₂	—	66
1,5-Hexadien	(C ₂ H ₅) ₂ SnClH	(C ₂ H ₅) ₂ Sn(Cl)-(CH ₂) ₆ -SnCl(C ₂ H ₅) ₂	Fp = 46 °C	33 [a]
		H ₂ C=CH-(CH ₂) ₄ -SnCl(C ₂ H ₅) ₂	85/0,5	63 [a]
Acrylnitril	(C ₂ H ₅) ₂ SnBrH	NC-(CH ₂) ₂ -SnBr(C ₂ H ₅) ₂	119/0,7; Fp = 29°C	89 [b]
Crotonsäureäthylester	(iso-C ₄ H ₉) ₂ SnClH	C ₂ H ₅ O-CO-CH ₂ -CH(CH ₃)-SnCl(iso-C ₄ H ₉) ₂	118/0,05	90
Phenylacetylen	(iso-C ₄ H ₉) ₂ SnClH	C ₆ H ₅ -CH=CH-SnCl(iso-C ₄ H ₉) ₂	120/0,04	76 [b]

[a] Aus einem Ansatz isoliert. Molverhältnis Olefin: Halogeno-hydrid = 1:1; [b] ohne Katalysator, exotherm; [c] Hieraus entsteht mit $LiAlH_4$ in guter Ausbeute $H_2N-(CH_2)_3-Sn(iso-C_4H_9)_2H$, das erste Organozinnhydrid mit einer Aminogruppe.

Alkylrestes durch Halogene unterschiedlich schnell gespalten werden. Diese Beobachtungen wurden mehrfach erweitert [40, 41], und es resultierte folgende Reihe der Abspaltbarkeit nach (d):



Verschiebungen innerhalb dieser Reihe sind möglich, abhängig vom Lösungsmittel und von R' [42]. Diese Beobachtungen wurden Serien von kinetischen Messungen und Betrachtungen über den möglichen Reaktionsmechanismus zu grunde gelegt [41, 42]. Auch die aus vielen Einzelreaktionen bestehende oxydative Abspaltung von Alkylresten aus Zinntetraalkylen durch CrO_3 wurde kinetisch untersucht [43].

[37] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten, J. C. van Egmond u. J. G. Noltes, Chimia 16, 36 (1962); L. Grün u. H. H. Fricker, Zinn u. s. Verw. 60, 1 (1964); 61, 7 (1964); O. Klimmer, ibid. 61, 7 (1964).

[38] G. J. M. van der Kerk u. J. G. Noltes, J. appl. Chem. 9, 179 (1959).

[39] G. Grüttner u. E. Krause, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 1802 (1917).

[40] Näheres und weitere Literatur bis 1959 siehe [4], S. 479.

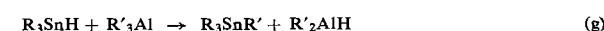
[41] R. W. Bott, C. Eaborn u. J. A. Waters, J. chem. Soc. (London) 1963, 681.

[42] M. Gielen u. J. Nasielski, Bull. Soc. chim. belges 71, 32 (1962); J. organometal. Chem. 1, 173 (1963); dort weitere Literatur.

[43] C. Deblangre, M. Gielen u. J. Nasielski, Bull. Soc. chim. belges 73, 214 (1964).

c) Verwendung metallorganischer Katalysatoren

Neben der bisher beschriebenen direkten, radikalischen Hydrostannierung von Olefinen eröffnete sich noch ein indirekter Weg durch die Beobachtung, daß Organozinn-hydride mit Aluminium-trialkylen quantitativ unter Hydrid-Alkyl-Austausch reagieren (g) [45–47].



Stöchiometrische Mengen der Äthylverbindungen reagieren so z. B. bei 80 °C schon innerhalb 20 Minuten. n-Butyl- und n-Octylreste werden etwa gleich schnell, Iso-

[*] Namen dieser Art haben sich in der Literatur eingeführt. Korrekt wäre die Bezeichnung Dialkylzinnhydridhalogenide.

[44] A. K. Sawyer u. H. G. Kuivila, Chem. and Ind. 1961, 260.

[44a] W. P. Neumann u. J. Pedain, Tetrahedron Letters 1964, 2461 u. unveröffentlichte Versuche.

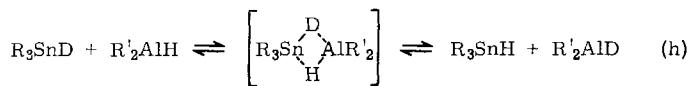
[45] W. P. Neumann, Vortrag IUPAC-Kongreß London 1963, Abstracts A S. 169.

[46] W. P. Neumann, Vortrag Organozinn-Tagung Frankfurt/M. 28. November 1963; Zinn u. s. Verw. 61, 5 (1964).

[47] W. P. Neumann, H. Niermann u. B. Schneider, Angew. Chem. 75, 790 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 547 (1963).

[47a] W. P. Neumann u. B. Schneider, unveröffentlichte Versuche; B. Schneider, Diplom-Arbeit, Universität Gießen 1963.

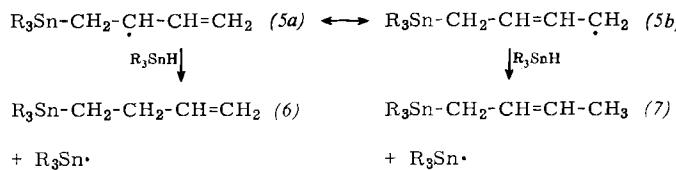
butylreste langsamer übertragen. Die Reaktion dürfte, wie bei dem rasch eingestellten Deuterid-Hydrid-Gleichgewicht (h) [28, 48], über einen Vierzentren-Übergangszustand verlaufen.



Gibt man zum Reaktionsgemisch (g) ein α -Olefin, so addiert dieses nach Ziegler und Mitarbeitern [49] das entstehende R'_2AlH , und es entsteht wieder R'_3Al . Eine kleine Menge Al-trialkyl oder auch Dialkylaluminiumhydrid (man kommt bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit tatsächlich mit etwa einem Mol-% aus) ist also in der Lage, die Hydrostannierung des Olefins zu vermitteln [45–47]. Kleine Mengen an Übergangsmetallen, z.B. feinverteiltes Nickel, beschleunigen dies [47a]. Verwendet man Organozinn-di- oder -trihydride und α,ω -Diolefine, so gelangt man zu gestreckten bzw. verzweigten Polymeren, die in der Hauptkette in regelmäßigen Abständen Zinnatome tragen [47a] (siehe auch Abschnitt 2a). In Tabelle 1 sind einige Beispiele angegeben. Der Vorteil dieser Reaktionsweise liegt in der besonders glatten Umsetzung aliphatischer Organozinn-hydride mit nicht substituierten α -Olefinen, Vinylidenverbindungen und Dienen, z.B. quantitativ schon bei 70–80 °C innerhalb 3 Stunden. Hier ist die metallorganische der radikalischen Katalyse (Abschnitt 2a) oft überlegen. Sie gestattet auch die glatte Hydrostannierung von Allylzinn-Verbindungen [47a] (siehe Tabelle 1), die ohne Katalysator nur mäßige Ausbeuten liefert [6] und durch Radikalförmiger nicht zu verbessern ist [28]. Die Vorzüge müssen allerdings mit einer starken Beschränkung bei der Auswahl der funktionellen Gruppen erkauft werden, da die Al-alkyle mit fast allen irreversibel reagieren. Man kann jedoch Olefine verwenden, die eine zweite mittel- oder ringständige C=C-Gruppe tragen, die dann nachträglich – z.B. über eine Epoxydierung [28] oder eine sonstige gängige Olefin-Reaktion – in eine andere funktionelle Gruppe umgewandelt werden kann.

3. Konjugierte Diene

Die Hydrostannierung von Butadien und seinen Derivaten wurde erst in neuester Zeit untersucht [46, 50]. Sie verläuft radikalisch [28, 50]. Das wahrscheinlich im Primärschritt durch Angriff eines Stannyradikals entstehende Radikal (5a) kann in dieser Form abgefangen



[48] W. P. Neumann u. R. Sommer, Angew. Chem. 75, 788 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 547 (1963).

[49] K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 589, 91 (1954).

[50] W. P. Neumann u. R. Sommer, Angew. Chem. 76, 52 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 133 (1964).

werden, wobei das 1,2-Addukt (6) entsteht, oder aber in der mesomeren Grenzform (Allylmesomerie) (5b), was zur 1,4-Hydrostannierung (7) führt. Die bei der H-Abstraktion aus R_3SnH hinterbleibenden Stannyradikale greifen wiederum ein Dien an (siehe auch Abschnitt 1). Bei der Abfangreaktion ist (5b) mit dem ungepaarten Elektron am primären Kohlenstoff begünstigt [51]. Ob aber ausschließlich das 1,4-Addukt (7) entsteht, hängt vom Radikalfänger ab. Bei analogen Versuchen mit Thiolen entstehen nur die 1,4-Addukte [52]. Organozinn-hydride erweisen sich als stärkere Radikalfänger und reagieren in geringerem Umfang auch mit der trageren Grenzform (5a). Das Verhältnis von 1,2- zu 1,4-Hydrostannierung wird sehr beeinflußt von Substituenten am konjugierten System und auch von der Art der Reste im Organozinn-hydrid (das für Verbindungen R_3SnH Gesagte gilt auch für R_2SnH_2 und sicher ebenso für $RSnH_3$) [28, 50]. Bei substituierten Dienen greift das Stannyradikal ausschließlich oder zumindest bevorzugt am nichtsubstituierten Ende des konjugierten Systems an. Bei dem z. B. so aus 1,3-Pentadien entstehenden Radikal – analog zu (5a) \leftrightarrow (5b), jedoch mit CHR am rechten Ende – können nur sekundäre C-Atome Träger des einsamen Elektrons sein. Das Ausmaß der 1,2-Addition steigt dann auf 34 %. Das 1,4-Addukt hat zumindest überwiegend trans-Konfiguration (starke Absorption bei 950–960 cm^{-1}). Für eine eingehendere Diskussion des Mechanismus wäre die Kenntnis der Dissoziationsenergie der verschiedenen Sn–H-Bindungen wichtig. Siehe hierzu Abschnitt 8.

Cooke, Nickless und Pollard [36] untersuchten ebenfalls die Hydrostannierung von 1,3-Pentadien, wiesen im Reaktionsprodukt vier Isomere nach und vermuteten in ihnen die cis-trans-Isomere des 1,2- und 2,1-Addukts. Die 1,4-Addition, die aber hauptsächlich auftritt [46, 50], wird nicht in Betracht gezogen. Umgekehrt berichten Clark et al. [30] bei der Hydrostannierung von Butadien nur über ein 1,4-Addukt. Sie geben ohne Diskussion IR-Absorptionen ihrer Produkte bei 902 und 906 cm^{-1} an. Diese dürfen aber C–H-Deformationsschwingungen einer Vinylgruppe und damit auch 1,2-Addukt im Gemisch anzeigen. Somit ist wohl der Einklang mit früheren Ergebnissen [46, 50] hergestellt.

4. Acetylen-Verbindungen

Sowohl end- als auch mittelständige C≡C-Gruppen werden leichter hydrostanniert als die entsprechenden Olefine [6, 53], mitunter sogar exotherm. Die entstehenden Vinylstannylyl-Verbindungen können, allerdings deutlich abgestuft, ein zweites Molekül Organozinn-hydrid addieren. Mit α,ω -Dienen und Organozinn-dihydriden kann man ungesättigte Polymere erhalten [13, 53]. Beim Diacetylen ist die Umsetzung jedoch zu uneinheitlich, als daß sich höhere Molekulargewichte erzielen ließen [54]. Der Mechanismus war bis

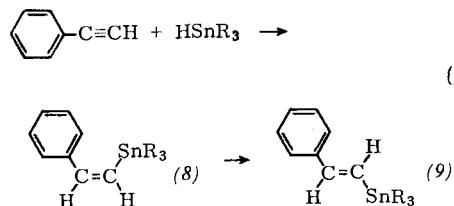
[51] Siehe hierzu E. S. Gould: Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie. 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1964. Dort weitere Literatur.

[52] A. A. Oswald, K. Griesbaum, W. A. Thaler u. B. E. Hudson jr., J. Amer. chem. Soc. 84, 3897 (1962).

[53] J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk, Chimia 16, 122 (1962); Rec. Trav. chim. Pays-Bas 81, 41 (1962).

[54] F. C. Leavitt u. L. U. Matternas, J. Polymer Sci. 62, 68 (1962).

vor kurzem noch nicht genauer untersucht, und man nahm eine polare Reaktion an [55]. Jedoch wirken Radikalbildner beim Acetylen [56] und bei anderen Alkinen [25, 27] beschleunigend. Die Untersuchung der Reaktion von Phenylacetylen mit Triäthylzinnhydrid (j) bei 80 °C ergab, daß Radikalfänger [z. B. das Phenoxy (1)] stark hemmen, Radikalbildner (z. B. Azoisobuttersäure-dinitril) jedoch sehr beschleunigen [27, 28]. Die Reaktion verläuft also zweifellos radikalisch. Zunächst entsteht, bei tiefer Temperatur nachweisbar, die cis-Verbindung (8), die sich dann in die trans-Verbindung (9) umlagert [55] (R kann aliphatisch oder aromatisch sein).



Da man bei früheren Versuchen [6] nur die trans-Verbindung beobachtet hatte, schien dies zunächst für einen polaren Mechanismus mit einem Vierzentren-Übergangszustand zu sprechen. Die später beobachtete, primär auftretende cis-Form ist damit nicht in Einklang zu bringen [55], wohl aber mit dem jetzt bewiesenen Radikalmechanismus [27]. Auch Organohalogeno-zinnhydride werden von C≡C-Gruppen sehr leicht addiert (siehe Tabelle 2) [44 a].

5. Carbonylverbindungen

Bei der Hydrostannierung der vergleichsweise stärker polaren Carbonylgruppe gibt es verschiedene Reaktionsmechanismen. Hier seien nur Additionsreaktionen besprochen; die länger bekannten einstufigen Hydrierungen von Carbonylverbindungen mit Organozinn-hydriden zu Alkoholen können nicht berücksichtigt werden. Über diese oft sehr selektiven Umsetzungen berichtet Kuivila an anderer Stelle zusammenfassend [16].

Die hier beschriebenen Synthesen ergänzen die bisherigen Darstellungsweisen für Organozinn-alkoxyde R₃Sn—OR' und R₂Sn(OR')₂, z. B. aus Metallalkoholaten und Organozinnhalogeniden, aus Dialkylzinnoxyd oder Stannoxyden und Phenolen [57] oder Enolen [58]. Diese Verbindungen reagieren leicht weiter, z. B. mit Säureanhydriden [59, 60],

[55] R. F. Fulton, Dissertation, Purdue University, Lafayette 1960.

[56] E. M. Smolin u. M. N. O'Connor (American Cyanamid Co.), US-Pat. 3074985 vom 22. Januar 1963.

[57] Übersicht [4, 5]. Ferner: W. J. Considine u. J. J. Ventura, J. org. Chemistry 28, 221 (1963); dieselben mit A. J. Gibbons jr. u. A. Ross, Canad. J. Chem. 41, 1239 (1963); E. Amberger u. M.-R. Kula, Chem. Ber. 96, 2562 (1963).

[58] W. P. Neumann u. F. G. Kleiner, unveröffentlichte Versuche, zitiert unter [59]; F. G. Kleiner, Diplomarbeit, Universität Gießen 1963.

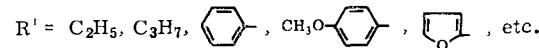
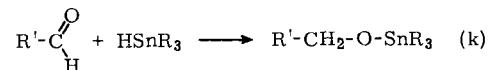
[59] W. P. Neumann u. E. Heymann, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[60] J. Valade u. M. Pereyre, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 254 3693 (1962).

Selenolen [59], Isocyanaten [59, 61], Estern [60], Isothiocyanaten, Keten, CO₂ oder CS₂ [61]. Wasser hydrolysiert die Organozinnalkoxyde im allgemeinen sofort.

a) Aldehyde

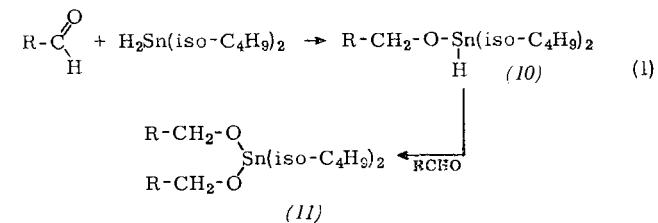
Aliphatische Aldehyde und Benzaldehyd addieren aliphatische Organozinn-monohydride bei 70 °C nur unvollständig und mit Nebenreaktionen [59]. Glatt verläuft die Hydrostannierung (k) aber in Gegenwart von Azoisobuttersäure-dinitril als Radikalbildner [25, 59, 62].



Bereits ohne Katalysator und exotherm reagieren die drei Hydroxybenzaldehyde zu bemerkenswert hydrolysebeständigen Addukten [63]. Hierbei ist Autokatalyse nachzuweisen: In der verdünnten Lösung der Partner in Cyclohexan setzt die Reaktion selbst bei 70 °C erst nach längerer Zeit ein, jedoch sofort, wenn man etwas Addukt hinzugibt. Die Hydroxylgruppen wirken hier intermolekular katalysierend, möglicherweise durch Bildung des Halbacetals. Auch die an sich träge reagierende Mischung aus Benzaldehyd und R₃SnH setzt sich rasch nach (k) um, wenn kleine Mengen Phenol oder Methanol zugegen sind [59].

Freie Radikale, selbst recht energiearme, beschleunigen die Hydrostannierung der Hydroxybenzaldehyde ebenfalls. Dies gilt auch für Benzaldehyd: Schon das Phenoxy (1) und sogar das Biradikal O₂ wirken katalysierend [59]. Da (1) gegen Triäthylzinn-hydrid selbst bei 70 °C beständig ist [27], darf als Primärschritt ein Angriff des Radikals auf den Aldehyd (so wie bei der Autoxydation) angenommen werden. Daß bei der Autoxydation von Aldehyden andere radikalische Reaktionen gestartet werden können, ist bekannt [64].

Dialkylzinn-dihydride reagieren schon bei Raumtemperatur und ohne Katalysator (I). Intermediär entsteht das Mono-Addukt (10), schließlich aber unter geeigneten Bedingungen das Diaddukt (11) [58, 59].



Trockenes Zinkchlorid ist ein sehr wirksamer Hydrostannierungs-Katalysator für aromatische Aldehyde [59] (aliphatische Aldehyde werden zu schnell polymerisiert).

[61] A. J. Bloodworth u. A. G. Davies, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 264, 315.

[62] W. P. Neumann u. E. Heymann, Angew. Chem. 75, 166 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 100 (1963).

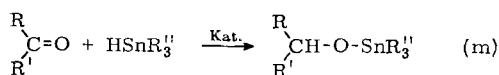
[63] Es ist möglich, daß diese Beständigkeit auf einer Komplexbildung mit Pentakoordination am Zinn beruht. Die Addukte (k, R' = C₆H₄—OH) lagern sich spontan zu den entsprechenden Phenolaten um [59].

[64] Z. B. G. Wittig u. G. Pieper, Liebigs Ann. Chem. 558, 218 (1947).

Der Reaktionsablauf ist dann sicher polar; die Wirkung des Zinkchlorids dürfte auf einer zusätzlichen Polarisierung der Carbonylgruppe durch Komplexbildung beruhen [65].

b) Ketone

Während früher mit Organozinn-hydriden ausschließlich eine Hydrierung von Ketonen zu sekundären Alkoholen erreicht wurde [16], beobachteten Valade et al. daneben in geringem Maße eine thermische Hydrostannierung durch aliphatisches Organozinn-monohydrid (m) [67]. Diese wurde bei Bestrahlung mit UV-Licht zur Hauptreaktion [67–69]. Das Addukt wird unter energischeren Bedingungen durch weiteres Organozinn-hydrid gespalten [69].



Außer dieser sicher radikalischen ist auch hier (vgl. Abschnitt 5a) eine polare Reaktionsweise möglich, wenn man Zinkchlorid als Katalysator zugibt [59, 62]. Einige aliphatische, alicyclische und aromatisch-aliphatische Ketone wurden so mit Ausbeuten von 60–96 % hydrostanniert (m). Die Organozinn-hydride schließen sich hier dem Verhalten der Organosilicium-hydride an [70]. Die Wirkung des Zinkchlorids dürfte in der Komplexbildung mit den Ketonen [71] und der damit verbundenen Polarisierung der Carbonylgruppe bestehen. Gleichartig, jedoch präparativ weniger befriedigend, wirken feinverteilte Übergangsmetalle [59]. Auch mit Alkoholen ist eine Katalyse möglich [59].

6. Ungesättigte Stickstoff-Verbindungen

Entsprechend der Mannigfaltigkeit der stickstoffhaltigen Doppelbindungssysteme kommen verschiedene Reaktionstypen vor. In der Mehrzahl der Fälle addiert sich das Organozinn-hydrid so, daß eine N-Sn-Bindung, also ein Stannylamin, entsteht.

Die N-Sn-Bindung ist im wesentlichen kovalent [72], wenn auch mit polarem Anteil oder stark polarisierbar [73], und so

[65] Zum Beispiel wurde der Benzaldehyd-Komplex mit ZnCl_2 isoliert. Er hat keine normale Carbonylabsorption im IR-Spektrum [66].

[66] S. H. Dorcheus u. D. G. Williams, J. org. Chemistry 28, 775 (1963).

[67] J. Valade u. J.-C. Pommier, Bull. Soc. chim. France 1963, 199.

[68] R. Calas, J. Valade u. J.-C. Pommier, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 255, 1450 (1962).

[69] J. Valade, M. Pereyre, J.-C. Pommier u. R. Calas, Vortrag IUPAC-Kongreß London 1963, Abstracts A, S. 170; J. Valade, Vortrag Organozinn-Tagung Paris, März 1964, persönliche Mitteilung.

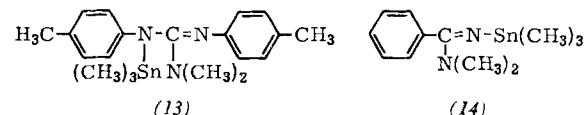
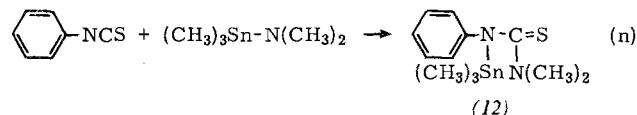
[70] Siehe z. B. R. Calas, E. Frainnet u. J. Bonastre, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 251, 2987 (1960).

[71] G. Reddelien, Liebigs Ann. Chem. 388, 165 (1912).

[72] M. R. Kula, C. G. Kreiter u. J. Lorberth, Chem. Ber. 97, 1294 (1964).

[73] K. Jones u. M. F. Lappert, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 358; 1964, 22.

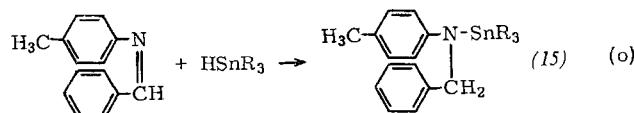
zu zahlreichen Austauschreaktionen befähigt. Partner sind Verbindungen mit acidem Wasserstoff, z. B. neben Wasser (Stannylamine sind im allgemeinen sehr leicht zu hydrolysiern), Alkoholen, Säuren, Aminen, Phosphinen und Arsinen auch Acetylen-, Cyclopentadien- oder Inden-Derivate. Außerdem sind Addukte von Stannylaminen an Thiocyanate (12), Diimine (13) und Nitrile (14) beschrieben worden [73], die z. B. nach (n) entstehen. Auch sind Kondensationen solcher Dialkylamin-Derivate, z. B. mit Organozinn-hydriden unter Austritt des sekundären Amins, leicht möglich [73a].



Die erst seit kurzem bekannte Gruppe der Stannylamine ist auch strukturchemisch wegen der möglichen und hier besonders gut studierten Pentakoordination am Zinn interessant [74]. Diese erhöht die Hydrolysebeständigkeit beträchtlich. In rascher Folge wurden verschiedene Synthesen bekannt [25, 75], wobei die N-Sn-Bindung auch durch Kondensation unter Austritt von Wasser oder Metallhalogenid geknüpft wird. Die Hydrostannierung [25, 62, 76] erweitert diese Möglichkeiten beträchtlich. (Analoge Additionen von Organozinn-hydriden an die Nitrilgruppe sind bisher nicht gelungen, auch nicht mit Katalysatoren [24, 76]).

a) Azomethine

Ohne Katalysatoren ist bisher keine Addition von Organozinnhydriden an die C=N-Gruppe gelungen. So wohl Radikalbildner als auch wasserfreies Zinkchlorid ermöglichen jedoch eine glatte Reaktion [25, 62, 76], z. B. (o). Hier ist also, wie bei den Carbonylverbindungen (Abschnitt 5), sowohl eine radikalische als auch eine polare Reaktionsweise möglich. Der Anwendungsbereich



ist noch sehr begrenzt [76]. Die erhaltenen Stannylamine, z. B. (15), werden durch Wasser quantitativ in das sekundäre Amin und Stannoxyan gespalten. Schon Luft wirkt rasch ein. Anscheinend addiert sich das Stannylamin zuerst an CO_2 zum Carbaminat (p) – für Trime-

[73a] W. P. Neumann u. B. Schneider, Angew. Chem. 76 (1964), im Druck; R. Sommer u. W. P. Neumann, unveröffentlichte Versuche.

[74] M. J. Janssen, J. G. A. Luijten u. G. J. M. van der Kerk, J. organometal. Chem. I, 286 (1964), dort weitere Literatur.

[75] J. M. Thomas, Canad. J. Chem. 32, 1386 (1961); E. Wiberg u. R. Rieger, DAS 1121050 vom 4. Januar 1962; K. Sisido u. S. Kozima, J. org. Chemistry 27, 4051 (1962); G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten u. M. J. Janssen, Chimia 16, 10 (1962), siehe auch [74].

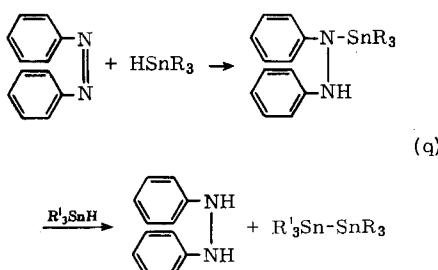
[76] W. P. Neumann u. E. Heymann, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

thylstannyl-dimethylamin ist dies nachgewiesen worden [73] – und dann tritt Hydrolyse ein. Man erhält neben dem sekundären Amin quantitativ Trialkylzinncarbonat [76, 77].



b) Azoverbindungen

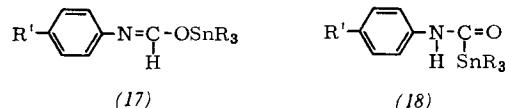
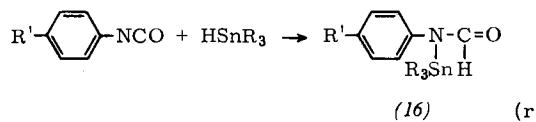
Azoverbindungen können schon ohne Katalysator Organozinn-hydride addieren [77, 78]. Sind diese im Überschuß, so findet hydrierende Spaltung der N–Sn-Bindung statt. Man kann auch stufenweise vorgehen und erhält so gemischte Hexaalkyl-distannane [78] (q). Außer



Azobenzol wurden auch Azodicarbonsäure-ester hydrostanniert [78] sowie Azoverbindungen, deren Verhalten als Katalysatoren für die Hydrostannierung interessant war (siehe Abschnitt 7) [34]. Hier wurde auch festgestellt, daß die Addition radikalisch verläuft.

c) Isocyanate und Isothiocyanate

Phenylisocyanat [79, 80], sein p-Chlor- und p-Nitro-Derivat sowie p-Phenyldiisocyanat [79] reagieren ohne Katalysator stark exotherm mit Trialkylzinnhydriden zu kristallinen, im Vakuum destillierbaren, sehr hygroskopischen Addukten (r). Analog setzen sich Di-alkylzinn-dihydride unter milden Bedingungen mit zwei Molen Isocyanat um. Überschüssiges Organozinnhydrid führt zur Spaltung des Addukts unter Bildung von Formanilid. Verwendet man von Anfang an zwei Äquivalente Hydrid, so erhält man direkt das Formanilid [17].



R = C₂H₅, n-C₄H₉, iso-C₄H₉

[77] E. Heymann, Diplomarbeit, Universität Gießen 1963.

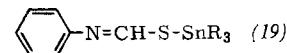
[78] G. J. M. van der Kerk, Vortrag Organozinn-Tagung Frankfurt/M., 28. November 1963; Zinn u. s. Verw. 61, 5 (1964); J. G. Noltes, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 83, 515 (1964).

[79] J. G. Noltes u. M. J. Janssen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 82, 1055 (1963); J. organometal. Chem. 1, 346 (1964).

[80] W. P. Neumann u. R. Sommer, unveröffentlichte Versuche, zitiert unter [79]; siehe auch [28].

Da sowohl die C=N- als auch die C=O-Gruppe hydrostaniert werden können (siehe Abschnitt 5 und 6a), kommen für das Reaktionsprodukt die Formeln (16) und (17) in Betracht. (18) scheidet aus, da im IR-Spektrum keine NH-Bande [79, 80] und bei der Verwendung von Triäthylzinn-deuterid statt des Hydrids eine eindeutige C–D-Absorption auftritt [28, 80]. Zwischen (16) und (17) ist IR-spektroskopisch nicht zu unterscheiden, da die starke Bande bei 1630 cm⁻¹ sowohl von einer C=N- als auch von einer verschobenen C=O-Absorption herrühren könnte [81]. Das Entstehen von Formanilid bei der Hydrolyse widerspricht keiner der beiden Strukturen. Jedoch fallen Vergleiche des UV- und des NMR-Spektrums mit denen von Testsubstanzen zugunsten des Stannylamins (16) aus [79].

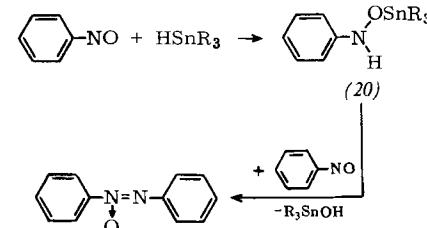
Aliphatische Isocyanate reagieren, wie am Hexylderivat gezeigt, deutlich trüger als die aromatischen [79, 80]. Dem Addukt wurde zuerst eine zu (18) analoge Struktur (C₆H₁₃– statt R'–C₆H₄–) zugeordnet [79, 80a]. Die Ausbeute ohne Katalysator beträgt 54 %; außerdem entsteht durch hydrierende Spaltung des Addukts N-



Hexylformamid. Auch Phenyl-isothiocyanat addiert Triäthylzinn-hydrid. Für das Addukt wird auf Grund seiner IR- und UV-Absorption interessanterweise Struktur (19) abgeleitet [79].

d) Nitrosoverbindungen

Tropft man Nitrosobenzol langsam in Triäthylzinnhydrid, so entsteht exotherm das Stannyl-hydroxylamin (20). Es reagiert leicht – wie das entsprechende freie



Hydroxylamin – mit weiterem Nitrosobenzol zur Azoxyverbindung. Diese erhält man auch einstufig glatt und in guter Ausbeute aus stöchiometrischen Mengen der Partner. Ein Überschuß an Organozinn-hydrid reduziert langsam zum Azoderivat [76]. Mit anderen Nitrosoverbindungen, z. B. 4-Nitroso-dimethylanilin, entsteht die Azoxyverbindung neben R₃Sn–SnR₃ [76].

7. Reaktionen von Radikalbildnern mit Organozinn-hydriden

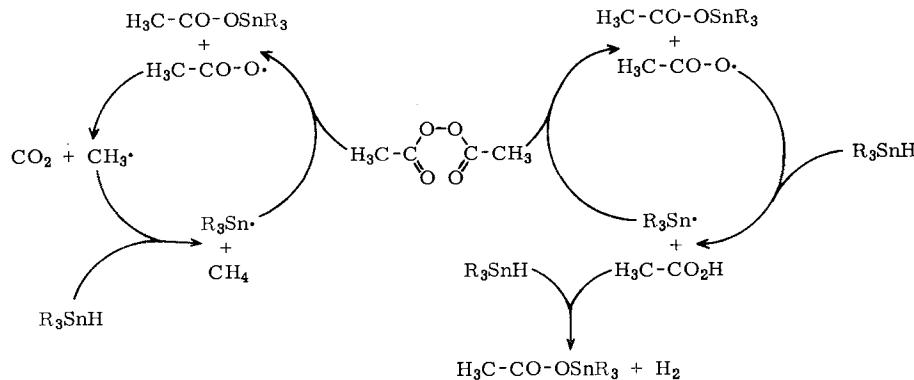
Organozinn-hydride sind, wie erläutert, starke Radikal-fänger. Es ist deshalb für die Kenntnis von Hydrostannierungsreaktionen von Bedeutung, welche Produkte bei der stöchiometrischen Umsetzung mit Radikalbildnern entstehen.

[80a] Anmerkung bei der Korrektur (6. Okt. 1964): Diese Auffassung wird neuerdings nicht mehr aufrecht erhalten, da das NMR-Spektrum dagegen, wohl aber für eine zu (16) analoge Struktur spricht. (J. G. Noltes, persönliche Mitteilung).

[81] Verschiebung auf 1650 cm⁻¹ ist auch bei Trialkylzinnacylaten bekannt: M. J. Janssen, J. G. A. Luijten u. G. J. M. van der Kerk, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 82, 90 (1963).

Der Zerfall von Benzoylperoxyd wird durch Triäthylzinn-hydrid stark induziert und hängt z.B. bei 40 °C nur von der Zutropfgeschwindigkeit ab. (Für sich allein in Benzol erhitzt, zerfällt Benzoylperoxyd selbst bei 80 °C in 60 Minuten nur zu 15 % [82].) Die primär entstehenden Benzoyloxy-Radikale werden zum größten Teil sofort vom Trialkylzinn-hydrid abgefangen [34, 83]. Gleichartig reagiert Diäthylzinn-dihydrid [28]. Die entstehende Benzoësäure bildet mit weiterem Organozinn-hydrid H₂ und Trialkylzinnbenzoat. Nur ein

Ähnlich, wenn auch abgestuft, reagiert die C–Sn-Bindung. So erhält man neben den schon genannten Produkten auch Diäthylzinn-dibenzooat und Benzoësäure-äthylester, wenn man Benzoylperoxyd mit einem Unterschuss an R₃SnH bei 80 °C umsetzt [28]. Nach Verbrauch der Sn–H-Gruppen läuft die Radikalketten-Reaktion also unter Spaltung von C–Sn-Bindungen des primär entstandenen Trialkylzinnbenzoates weiter. Solche Spaltungen wurden ausführlicher untersucht [84]. Noch leichter werden aromatische Substituenten abgetrennt [85]. Mit Di-tert.-butylperoxyd treten solche Spaltungen der C–Sn-Bindung, am Beispiel des Hexäthyl-distannans untersucht [86], erst ab 130 °C auf. Der



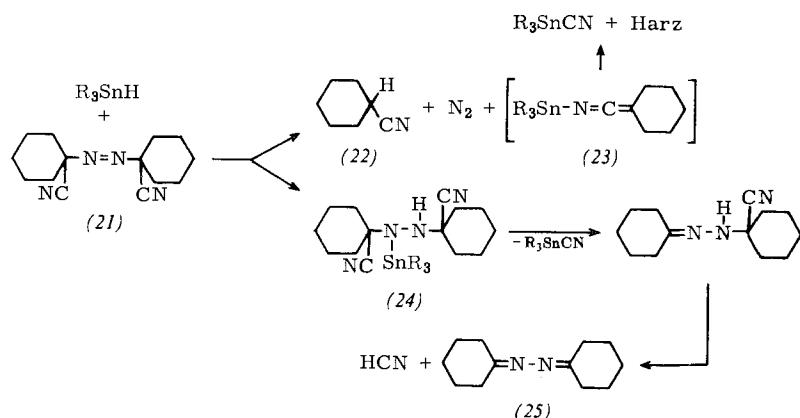
Schema 1.

sehr kleiner Teil der Benzoyloxy-Radikale findet Zeit, in bekannter Weise in CO₂ und Phenylradikale zu zerfallen.

Ähnlich verhält sich Diacetylperoxyd. Auch sein Zerfall wird durch Organozinnhydride stark induziert und ist bei 40 °C nur von der Geschwindigkeit des Zusammengenbens abhängig [34, 83]. Etwa 1,5 g Diacetylperoxyd, mit der doppeltemolaren Menge Triäthylzinnhydrid

Zerfall dieses Peroxyds wird nicht induziert [83, 86]. Rein thermisch bricht die C–Sn-Bindung erst bei 260 °C auf [87], die Sn–Sn-Bindung dagegen oft schon bei etwa 150 °C [18], in Anwesenheit von Benzoylperoxyd sogar bei Raumtemperatur [86].

Der Zerfall von Azoverbindungen wird, übereinstimmend mit bisherigen Anschauungen [51], nicht induziert: Azoisobuttersäure-dinitril und Azocyclohexylcarbonsäure-dinitril (21) zerfallen für sich allein genau



gemischt, explodierten bereits bei 25 °C [28]. (Das Peroxyd ist für sich bis 80 °C beständig.) Mehr als 70% der entstehenden kurzlebigen Acyloxy-Radikale werden durch das Organozinn-hydrid abgefangen (Schema 1, rechter Teil), der Rest zerfällt in CO₂ und Methyl-Radikale, die dann als Methan stabilisiert werden (Schema 1, linker Teil). So erklärt es sich, daß Diacylperoxyde als Katalysatoren der Hydrostannierung nicht geeignet sind [5].

Diese Abfangreaktionen zeigen wiederum die leichte Spaltbarkeit der Sn–H-Bindung durch Radikale (siehe Abschnitt 8).

[82] K. Nozaki u. P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. 68, 1686 (1946).

[83] W. P. Neumann u. K. Rübsamen, unveröffentlichte Versuche.

so schnell wie in Anwesenheit von Trialkylzinn-hydrid [88]. Allerdings treten dann die gewohnten Stabilisierungsprodukte, im letzten Fall das 1,1'-Dicyanodi-

[84] N. S. Wjasankin, G. A. Rasuwajew, O. A. Kruglaja-Stschepekkowa u. O. S. Djatschkowskaja, Chemie der Peroxyd-Verbindungen (russ.) 1964, 298, dort weitere Lit.

[85] W. P. Neumann, H. Lind u. R. Sommer, unveröffentlichte Versuche. Siehe auch H. Gilman u. J. Eisch, J. org. Chemistry 20, 763 (1955).

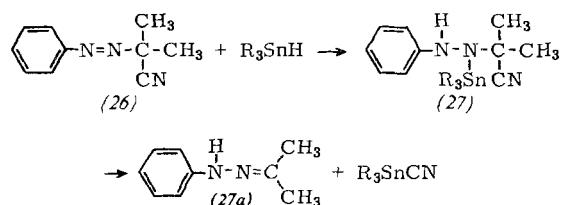
[86] N. S. Wjasankin, G. A. Rasuwajew u. O. A. Kruglaja, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1962, 2008; dort weitere Literatur; siehe auch G. A. Rasuwajew, N. S. Wjasankin u. O. A. Stschepekkowa, J. allg. Chem. (russ.) 30, 2498 (1960).

[87] G. A. Rasuwajew, N. S. Wjasankin, Ju. I. Dergunow u. N. N. Wyshinski, J. allg. Chem. (russ.) 31, 1712 (1961).

[88] W. P. Neumann u. H. Lind, unveröffentlichte Versuche.

cyclohexyl [89] nur in geringer Menge auf, dagegen als Hauptprodukte Cyclohexylcarbonsäure-nitril (22) und ein instabiler Stoff [23] stellt nur eine der möglichen Strukturen dar], der Trialkylzinn-cyanid abspaltet [34, 88]. Dies ist nur eine Teilreaktion. Ein anderer Teil der Azoverbindung wird radikalisch hydrostanniert. Das erwartete Primärprodukt (24) ist nicht zu fassen, da es sehr rasch R_3SnCN und dann langsamer HCN verliert, wobei Cyclohexanon-azin (25) entsteht. Auf die beiden überraschenden β -Eliminierungen und die daraus zu ziehenden Folgerungen sowie auf die Untersuchungen über das intermediäre Auftreten von Cyclohexyliden beim Zerfall von (23) [88] sei hier nicht weiter eingegangen [90]. Ähnlich wie bei der Cyclohexylverbindung (21) sind die Verhältnisse beim Azoisobuttersäure-dinitril [28, 34, 88], das bisher am häufigsten als Katalysator für Hydrostannierungen verwendet wurde [5].

Der Zerfall von Phenylazo-isobuttersäurenitril (26) unter N₂-Entwicklung ist bei 100 °C nur äußerst langsam [91]. So erklärt es sich, daß mit Trialkylzinn-hydriden ausschließlich Hydrostannierung der Azogruppe eintritt [34]. Das bei 40 °C nachweisbare Primärprodukt (27) stabilisiert sich rasch zu dem schon früher hierbei



gefundenen Aceton-phenylhydrazon (27a) [25]. Bei der radikalischen Addition des Organozinn-hydrids entstehen Startradikale für andere Reaktionen, z. B. für die Hydrostannierung von Olefinen [5].

8. Bemerkungen über Darstellung und Eigenschaften der Organozinn-hydride

Die zur Hydrostannierung benötigten Organozinn-hydride sind meist auch in größerer Menge gut zugänglich. Man reduziert im allgemeinen die entsprechenden Chloride mit Lithiumaluminium-hydrid [4, 26] oder Dialkylaluminium-hydrid [5]. Analog wurden einige Organozinn-deuteride aus den Chloriden mit Dialkylaluminium-deuterid gewonnen [28, 48]. Für manche Fälle, z. B. die Reindarstellung des empfindlichen Phenylzinn-trihydrids, wird die Hydrierung der entsprechenden Organozinn-methoxyde mit Diboran [92] oder NaBH_4 [93] empfohlen. Der schnelle Wasserstoff-Halogen-Aus-

[89] K. Ziegler, W. Deparade u. W. Meye, Liebigs Ann. Chem. 567, 141 (1950); C. G. Overberger, M. T. O'Shaughnessy u. H. Shalit, J. Amer. chem. Soc. 71, 2661 (1949).

[90] K. A. W. Kramer u. A. N. Wright, J. chem. Soc. (London) 1963, 3604, nehmen bei der Umsetzung von Alkylzinn-hydriden mit Diazomethan analog Carben als Zwischenstufe an.

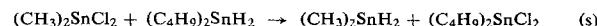
[91] K. Meyer (Mülheim/Ruhr), Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1951.

[92] E. Amberger u. M.-R. Kula, Chem. Ber. 96, 2560 (1963)

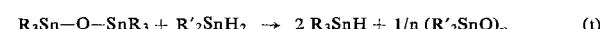
[93] E. Amberger, H. P. Fritz, C. G. Kreiter u. M.-R. Kula, Chem. Ber. 96, 3270 (1963).

tausch, der die Darstellung von Organohalogeno-zinnhydriden ermöglichte (siehe Abschnitt 2b), kann auch zur sehr schonenden Gewinnung leichtflüchtiger Organozinnhydride mit Hilfe der schwerer flüchtigen dienen [44a], siehe z. B. (s).

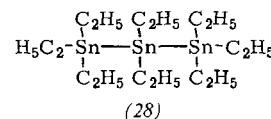
Ein Überschuß an schwerer flüchtigem Hydrid ist zweckmäßig. Lösungsmittel sind nicht erforderlich, das leichtflüchtige Produkt kann nach dem Mischen der Partner ohne jede weitere Operation im Vakuum bei tiefer Temperatur abdestilliert werden.



Eine andere „Umhydrierung“ geht von Stannoxanen aus [94] (t). Verwendet man reine Materialien in stöchiometrischer Menge, so erhält man das gewünschte Hydrid nach Abfiltrieren des Oxyds ohne jede weitere Operation rein. Sind R und R' in (t) aliphatisch, so ist die Umsetzung selbst bei 0–25 °C innerhalb einer Minute beendet, das ausfallende Oxyd ist meist mikrokristallin. Aromatische Stannoxane benötigen längere Reaktionszeiten.



Erhitzt man das Gemisch (*t*), so tritt Wasserabspaltung ein. Mit $R = R' = C_2H_5$ kann man nach Erhitzen auf 120 °C das bisher unbekannte Octaäthyl-tristannan (28) in etwa 50-proz. Ausbeute isolieren [94] ($K_p = 125 \text{ } ^\circ\text{C}/10^{-3} \text{ Torr}$) neben Hexaäthyl-distannan und Polymeren. Dieses Syntheseprinzip ist sehr variationsfähig.



Um die Kinetik der Hydrostannierung eingehender zu erörtern, wäre die Kenntnis der Dissoziationsenergie der Sn--H-Bindung wichtig. Für die Si--H-Bindung sind 73,6 [95] und 76,5 [96], für die Ge--H-Bindung 54,5 [97] und 69,0 [96] kcal/Mol angegeben worden. Demgegenüber sind die am SnH_4 gemessenen Werte (60,4 [96], 70,3 [98] und 73,3 [99] kcal/Mol [100]) für Organozinnhydride offensichtlich zu hoch und deshalb hier nicht verwertbar.

Zahlreiche Arbeitsgruppen haben physikalische Messungen an Organozinn-hydriden ausgeführt. So wurden u.a. die Kenntnisse über IR- und Raman-Absorptionen erweitert [101], NMR-Spektren gemessen und daraus

[94] W. P. Neumann u. B. Schneider, Angew. Chem. 76, (1964), im Druck; u. unveröffentlichte Versuche.

[95] A. E. Douglas, Canad. J. Physics 35, 71 (1957).

[96] S. R. Gunn u. L. G. Green, J. physic. Chem. 65, 779 (1961).

[97] G. P. van der Kelen u. D. F. van de Vondel, Bull. Soc. chim. belges 69, 504 (1960).

[98] F. E. Saalfeld u. H. J. Svec, J. inorg. nucl. Chem. 18, 98 (1961).

[99] L. May u. C. R. Dillard, J. chem. Physics 34, 694 (1961).
 [100] Übersicht und Diskussion bei F. G. A. Stone: Hydrogen Compounds of the Group IV Elements. Prentice-Hall, Englewood Cliff, N.J. 1962; T. L. Cottrell: The Strengths of Chemical Bonds. 2. Aufl., Butterworths, London 1958.

[101] H. Kriegsmann u. K. Ulbricht, Monatsber. dtsch. Akad. Wiss. 5, 590 (1963); Z. anorg. allg. Chem. 328, 90 (1964); dort weitere Literatur.

Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen errechnet [93, 102].

Teile der beschriebenen Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der

[102] N. Flitcroft u. H. D. Kaez, J. Amer. chem. Soc. 85, 1377 (1963); H. C. Clark, J. T. Kwon, L. W. Reeves u. E. J. Wells, Canad. J. Chem. 41, 3005 (1963); P. E. Potter, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1964, 524.

Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung gefördert. Hierfür sowie für die Überlassung wertvoller Chemikalien durch die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, die Farbenfabriken Bayer, die Farbwerke Hoechst, die Chemischen Werke Hüls, die Th. Goldschmidt AG und die Schering AG, Werk Bergkamen, sei auch an dieser Stelle vielmals gedankt.

Eingegangen am 22. Juni 1964 [A 402]

ZUSCHRIFTEN

Valenzisomerisierung von cis.trans-Cyclodeca-1,5-dienen

Von Dr. P. Heimbach

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

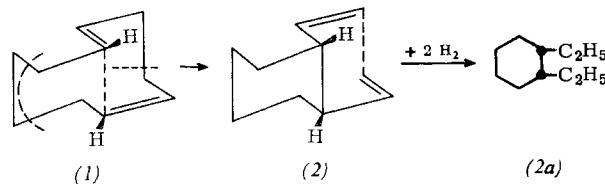
Mit neuen π -Komplex-Katalysatoren auf der Basis von Nickel lässt sich aus Butadien und Äthylen cis.trans-Cyclodeca-1,5-dien (1) in hohen Ausbeuten darstellen [1]. Die thermische Umlagerung von (1) [1] (siehe Tabelle 1) liefert stereospezifisch (>99,7 %) cis-1,2-Divinylcyclohexan (2). Der oxydative Abbau [2] von (2) führt in 55-proz. Ausbeute ausschließlich zur cis-Hexahydrophthalssäure ($F_p = 190-191^\circ\text{C}$).

Tabelle 1. Umlagerung von cis.trans-Cyclodeca-1,5-dien (1).

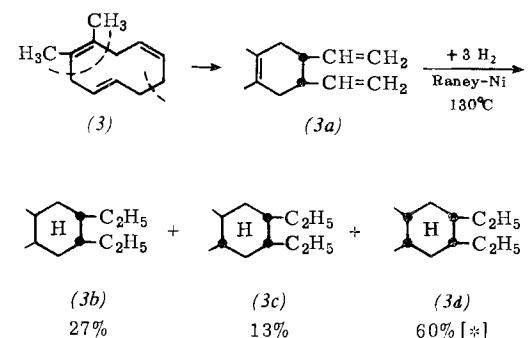
Zeit [h]	60 °C [a]		80 °C [a]		120 °C [a]		150 °C [a]	
	Ausb. [%]	Zeit [h]	Ausb. [%]	Zeit [h]	Ausb. [%]	Zeit [h]	Ausb. [%]	Zeit [h]
170	3,3	3	7,3	1	12	0,25	38	
	20		15,8	6,9	56	1,25	88	
	170	63,3	47	99	5,25		>99	

[a] Reaktionstemperatur ($\pm 2^\circ\text{C}$).

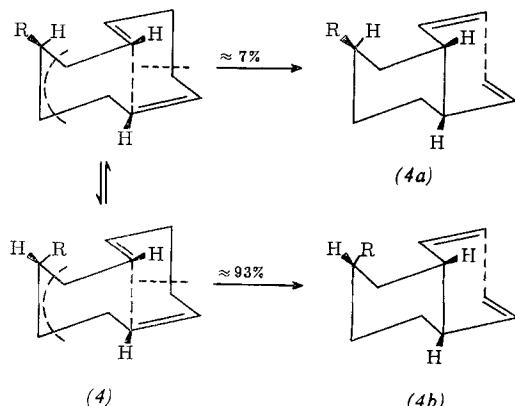
Ähnlich wie Äthylen lassen sich z. B. Acetylen, 2-Butin und Styrol mit Butadien an Katalysatoren, wie sie für die Cycloocta-1,5-dien-Synthese [1] aus Butadien verwendet werden, zu mono- oder disubstituierten cis.trans-Cyclodeca-1,5-dienen (oder cis.cis.trans-Cyclodeca-1,4,7-trienen) [3] vereinigen. Diese Zehnringverbindungen, ebenso wie (1), neigen



nicht wie cis.trans-Cycloocta-1,5-dien [2] oder cis.trans-Cyclonona-1,5-dien [4] zur thermischen Polymerisation, sondern gehen analog (1) über eine Vier-Zentren-Anordnung [5] in der Hitze in mono- bzw. disubstituierte cis-1,2-Divinyldienen (3a-d) über.



cyclohexane (bzw. -cyclohexene) über, z. B. (3) in (3a) und (4) in (4a) und (4b). Unsubstituiertes (3) lagert sich in unsubstituiertes (3a) um, das zu (2a) hydriert werden kann.



Die cis-Form (4b) überwiegt vermutlich deshalb, weil sie thermodynamisch stabiler als die trans-Form (4a) ist. In untergeordnetem Maße entstehen auch trans-1,2-Divinylcyclohexane (bzw. -cyclohexene). Diese können über eine Sechs-

Tabelle 2. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen (1), (2), (2a), (3a)-(3d) und (4b).

Verb.	K _p [°C/Torr]	n _D ²⁰
(1)	38/2	1,4958
(2)	63/20	1,4704
(2a)	92,5/50	1,4479
(3a)	92/20	1,4869
(3b, c, d) [*]	—	1,4520
(4b)	168/20	1,5368

[*] Eine gesicherte Zuordnung der Isomeren ist noch nicht möglich, jedoch spricht alles für die angegebene Zuordnung.

Zentren-Anordnung aus cis.trans- oder auch über eine Vier-Zentren-Anordnung aus in geringen Mengen vorhandenen trans.trans-Cyclodeca-1,5-dienen [3] gebildet werden. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen zeigt Tabelle 2.

Eingegangen am 29. Juli 1964 [Z 815]

[1] G. Wilke u. P. Heimbach, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963).

[2] K. Ziegler u. H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. 567, 1 (1950).

[3] G. Wilke u. P. Heimbach, unveröffentlicht.

[4] E. Vogel, W. Grimmel u. E. Dinne, Angew. Chem. 75, 1103 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 739 (1963); Umlagerung von cis.trans-Cyclonona-1,5-dien in cis-1,2-Divinylcyclopantan.

[5] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 18, 67 (1962); Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963).