

50. Erich Krause und Karl Weinberg : Metallorganische Verbindungen mit tertiären Alkohol-Radikalen, I.: *tert.-Butyl-* und *tert.-Amyl-zinnverbindungen.*

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 28. Dezember 1929.)

Von den Verbindungen der Metalle mit aliphatischen Kohlenwasserstoff-Resten sind bisher hauptsächlich die mit primären, seltener¹⁾ auch solche mit sekundären²⁾ Radikalen dargestellt worden. Die Literatur über Metallalkyle mit tertiären Alkohol-Radikalen ist bis jetzt sehr klein und beschränkt sich im wesentlichen auf die Verbindungen des Magnesiums³⁾ und Quecksilbers⁴⁾. Da aus sterischen, wie dynamischen Gründen allgemein ein besonderes Verhalten der Elementbindung an tertiäre Alkohol-Radikale zu erwarten ist, haben wir eine systematische Bearbeitung der elementorganischen Verbindungen mit sekundären und tertiären Alkohol-Radikalen aufgenommen. Wir beschreiben in der nachfolgenden Mitteilung zunächst *tert.-Butyl-* und *tert.-Amyl-zinnverbindungen.*

Die tertiären Radikale zeigen in ihrer Verkettung mit dem Zinnatom gegenüber primären Alkylgruppen wesentliche Verschiedenheiten. Bei der Einwirkung von Zinn(IV)-chlorid auf *tert.-Alkyl-magnesiumchlorid* entsteht nicht in normaler Reaktion ein Zinntetraalkyl, sondern es erfolgt — ähnlich wie bei der Darstellung der Cyclohexylverbindung⁵⁾ — Reduktion, die sich in dem Auftreten gefärbter Produkte äußert. Die Reduktion geht hier, wie bisher niemals beim Zinn beobachtet worden ist, bis zur tiefgefärbten Dialkylverbindung⁶⁾. Wird dagegen so verfahren, daß das Zinn(IV)-chlorid stets im Überschuß vorhanden ist (Eintropfen der Magnesiumverbindung in benzolische Zinn(IV)-chlorid-Lösung), so bilden sich ungesättigte Zinnverbindungen nicht in wesentlicher Menge. Die Umsetzung geht jedoch nur bis zum Dialkyl-zinndihalogenid, selbst wenn das Grignard-Reagens in erheblichem Überschuß angewandt wird. Bei dem tertiären Radikal besteht also die Tendenz, zunächst höchstens mit zwei Gruppen an das Zinnatom heranzutreten. Vielleicht spielen hier neben der dynamischen Eigentümlichkeit der Valenz des tertiären Kohlenstoffatoms sterische Gründe eine wichtige Rolle, indem mehr tertiäre Alkylgruppen

¹⁾ vergl. z. B. G. Grüttner u. E. Krause, B. 50, 574 [1917]; E. Krause u. A. v. Grosse, B. 58, 1933 [1925].

²⁾ Zu den typisch sekundären Radikalen gehört bekanntlich auch die „Isopropyl“-Gruppe trotz ihres leider in der offiziellen Nomenklatur gebrauchten irreführenden Namens. Für die Methylgruppe möchten wir übrigens in diesem Zusammenhang die Bezeichnung „nullär“ vorschlagen, da ihre Eigenschaften, besonders auch in den metallorganischen Verbindungen (vergl. u. a. E. Krause, B. 59, 935 [1926]), ihr eine solche Sonderstellung zuweisen.

³⁾ Bouveault, Compt. rend. Acad. Sciences 188, 1108 [1904]; Gilman u. Cracken, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2462 [1923]; C. 1924, I 1526; Gilman u. Zoellner, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 425 [1928]; C. 1928, I 1846; Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47, 1058 [1928]; C. 1929, I 869; Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1576, 1583 [1929]; C. 1929, II 293; Iwanow, Compt. rend. Acad. Sciences 188, 1259 [1929]; C. 1929, II 282.

⁴⁾ Marvel u. Calvery, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 820 [1923]; C. 1923, III 20.

⁵⁾ E. Krause u. R. Pohland, B. 57, 532 [1924].

⁶⁾ Auch [Triphenyl-methyl]-natrium liefert mit Zinn(IV)-chlorid unter Reduktion eine gefärbte Zinnverbindung, die wir noch näher untersuchen wollen.

als eine Art „sperriger“ Gebilde um das Zinnatom nur schwierig Platz finden. Erst durch nochmalige Umsetzung von Di-*tert.*-alkyl-zinndihalogenid mit überschüssiger Magnesiumverbindung gelingt es, noch eine dritte tertiäre Gruppe an das Zinn zu binden; aber auch diese Reaktion verläuft nicht vollständig.

Die nähere Untersuchung des farbigen Di-*tert.*-alkyl-zinns behalten wir einer zusammenfassenden Arbeit über Zinn(II)-alkyle vor. Hier beschreiben wir zunächst einige *tert.*-Alkyl-zinnhalogenide. Diese verhielten sich von den primären Verbindungen ziemlich abweichend: Im Gegensatz zu den festen primären Dialkyl-zinndihalogeniden sind die tertiären niedrigschmelzende oder flüssige Körper. So bilden diese Verbindungen in den Eigenschaften eine Art Übergang zu den aromatischen Verbindungen.

Beschreibung der Versuche.

Zu den Umsetzungen wurde ausschließlich *tert.*-Alkyl-magnesiumchlorid verwendet, wie wir überhaupt bei unseren Arbeiten die Alkychloride den übrigen Halogeniden bevorzugen⁷⁾. Hier ist das Bromid besonders ungeeignet, weil es bei der Umsetzung mit Magnesium viel Nebenprodukte liefert⁸⁾; ganz unzweckmäßig ist das Jodid.

Wurde das Grignard-Reagens eine Zeitlang stehen gelassen, so setzten sich die bläulich grauen Bestandteile⁹⁾, wie sie die Grignardschen Magnesiumverbindungen stets aufweisen, ab, was ein Weiterarbeiten mit einer klaren Lösung ermöglichte.

Darstellung des Di-*tert.*-butyl-zinndibromid-Rohproduktes.

Aus 28 g Magnesium und 93 g *tert.*-Butylchlorid wurde die Magnesiumverbindung bereitet. In die geklärte Lösung wurden 35 g Zinn(IV)-chlorid so eingetropft, daß der Dampf des siedenden Äthers das Reaktionsgemisch gegen die Außenluft abschloß.

Für das Endergebnis war es gleichgültig, ob das Eintragen unter Eiskühlung oder bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wurde; ebensowenig änderte Erhitzen oder Nicht-Erhitzen nach dem Eintragen den Reaktionsverlauf.

Nach Beendigung des Eintragens wurde ausgekochtes Wasser zugetropft und die rotgelb gefärbte ätherische Schicht im Stickstoffstrom in einen mit Stickstoff gefüllten Kolben dekantiert. Die Äther-Lösung, welche in der Hauptsache Di-*tert.*-butyl-zinn neben wenig Di-*tert.*-butyl-zinndichlorid enthielt, wurde unverzüglich im Stickstoffstrom mit ätherischer Brom-Lösung versetzt, bis die Bromfarbe eben beständig blieb. Es wurden etwa 16 g Brom verbraucht, entsprechend einer Ausbeute an Di-*tert.*-butyl-zinndibromid-Rohprodukt von 39 g. Zur Reinigung und Gewinnung weiterer Di-*tert.*-butyl-zinnsalze wurde das rohe Dibromid durch Schütteln in ätherischer Lösung im Scheidetrichter mit 15-proz. Kalilauge übergeführt in das

Di-*tert.*-butyl-zinndihydroxyd.

Dies fiel nicht, wie in ähnlichen Fällen, amorph-schleimig aus, sondern feinkristallin und ließ sich deshalb ohne Schwierigkeit absaugen. Es wurde

⁷⁾ vergl. E. Krause, B. 62, 1877 [1929].

⁸⁾ Nach Gilman, Zoellner u. Dickey, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1576 [1929]; C. 1929, II 293, beträgt die Ausbeute beim *tert.*-Butylbromid nur 25.1 %, beim *tert.*-Amylbromid 23.7 %.

⁹⁾ Merkwürdigerweise sind diese Verunreinigungen bei Verwendung aromatischer Körper stets braun. Die Ursache dieser immer wieder hervortretenden Verschiedenheit ist bis jetzt nicht ersichtlich.

gründlich mit Wasser gewaschen und mit wenig Äther gedeckt. Winzige Stäbchen in gekreuzter, teils sternförmiger Anordnung mit großer Neigung zu moosartig dichter Verfilzung. Zur Analyse wurde das Hydroxyd aus warmem Äther, in dem es schwer löslich ist, umkristallisiert.

0.1770 g Sbst.: 0.0999 g SnO_2 (nach Carius).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Sn}(\text{OH})_2$ (266.86). Ber. Sn 44.48. Gef. Sn 44.45.

Di-tert.-butyl-zinndibromid, (*tert.*- $\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnBr}_2$: Die ätherische Lösung (oder auch teilweise Suspension) des reinen Hydroxyds wurde im Scheidetrichter mit 15-proz. Bromwasserstoffsäure einige Zeit kräftig geschüttelt. Nach dem Ablassen der Säure wurde die Äther-Lösung durch Schütteln mit etwas wasser-freiem Calciumbromid getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₄ = 128° (unkorr.).

Blieben die Fraktionen der ersten Destillation über Nacht offen stehen, so zeigte sich in ihnen eine vom oberen Rande ausgehende Dunkelbraunfärbung. Nach wiederholtem Destillieren trat diese Erscheinung nicht mehr auf.

0.2536 g Sbst.¹⁰⁾: 0.2403 g AgBr .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{SnBr}_2$ (392.68). Ber. Br 40.70. Gef. Br 40.32.

Di-tert.-butyl-zinndichlorid, (*tert.*- $\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$: Darstellung analog dem Bromid. Die Destillation im Vakuum ergab bei 117° und 14 mm ein konstant siedendes Präparat, dessen Analyse aber um etwa 1% hinter der Theorie zurückblieb. Ein analysen-reines Produkt wurde erst erhalten durch starkes Abkühlen der Flüssigkeit, bis diese größtenteils zu glitzernden Kristallen erstarrt war, und scharfes Absaugen bzw. Abpressen. Regelmäßig ausgebildete, prismatische Säulen, spielend löslich in Petroläther, aus dem es nicht so schön kristallin erhalten wurde wie aus der eigenen Schmelze. Schmp. 42°; bei 241° Zersetzung unter Zinn-Abscheidung.

Das Di-tert.-butyl-zinndichlorid gewannen wir außerdem noch direkt, wie eingangs angegeben, durch Eintropfen des Grignard-Reagens in benzolische Zinntetrachlorid-Lösung. Hierbei trat lediglich für einen Augenblick an der Einfallstelle Gelbfärbung auf, die sofort beim Umschwenken verschwand.

0.1503 g Sbst.: 0.1408 g AgCl .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{SnCl}_2$ (303.76). Ber. Cl 23.35. Gef. Cl 23.18.

Di-tert.-butyl-zinndifluorid, (*tert.*- $\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnF}_2$, wurde aus dem Bro-mid mit alkohol.-wässriger Fluorkalium-Lösung¹¹⁾ erhalten¹¹⁾. Die kristalline Fällung wurde mit Wasser und danach mit Äther gewaschen. Löslich in Methylalkohol, aus dem es in unscharf begrenzten, block-artigen, quaderförmigen Gebilden krystallisierte. Aus Pyridin prächtige, prismatische Säulen. Die Substanz erlitt bei 254° Zersetzung unter Sn-Abscheidung, ohne vorher zu schmelzen.

Tri-tert.-butyl-zinnchlorid, (*tert.*- $\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$.

18 g Di-tert.-butyl-zinndichlorid wurden in ätherischer Lösung in überschüssiges *tert.*-Butyl-magnesiumchlorid eingetragen. Nach 3-stdg. Kochen wurde der Äther abdestilliert, die zurückbleibende Salzmasse 1½ Std. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, der Äther zurückgegeben und nochmals 2 Std. gekocht. Hierauf wurde Wasser zugetropft und die abgehobene

¹⁰⁾ Alle Halogen-Fällungen wurden direkt in salpetersaurer alkohol. Lösung mit alkohol. Silbernitrat-Lösung vorgenommen. ¹¹⁾ vergl. E. Krause, B. 51, 1447 [1918].

Äther-Schicht über Chlorcalcium getrocknet. Beim Einengen der Äther-Lösung schieden sich feine Krystalle des basischen Di-*tert.*-butyl-zinnchlorids (s. später) ab. Von diesem wurde abfiltriert, und das flüssige Tri-*tert.*-butyl-zinnchlorid im Vakuum destilliert. Sdp.₁₂ 132° (unkorr.). Die wasser-klare Flüssigkeit erstarrt in Kältemischung. Schmp. +4°.

0.4349 g Sbst.: 0.1830 g AgCl.

$C_{18}H_{37}SnCl$ (325.38). Ber. Cl 10.90. Gef. Cl 10.41.

Tri-*tert.*-butyl-zinnbromid, (*tert.*-C₄H₉)₃SnBr, wurde erhalten durch Schütteln des Hydroxyds in Äther mit 15-proz. Bromwasserstoffsäure. Sdp.₁₂ 137°.

0.1302 g Sbst.: 0.0660 g AgBr.

$C_{12}H_{27}SnBr$ (369.84). Ber. Br 21.61. Gef. Br 21.57.

Tri-*tert.*-butyl-zinnjodid, (*tert.*-C₄H₉)₃SnJ: Darstellung analog dem Bromid. Sdp.₁₂ 147.5° (unkorr.). Schmp. 21°. Weiße Prismen.

0.1170 g Sbst.: 0.0652 g AgJ.

$C_{12}H_{27}SnJ$ (416.84). Ber. J 30.45. Gef. J 30.12.

Tri-*tert.*-butyl-zinnfluorid, (*tert.*-C₄H₉)₃SnF, bildet sich beim Schütteln der ätherischen Lösung des Chlorids mit alkohol.-wässriger Fluorkalium-Lösung. Es ist schwer löslich in Äther und in Alkohol, löslich in heißem Methanol und gut in heißem Pyridin. Kleine Prismen, moosartig verfilzt. Bei 257° Bräunung, bei 279° Abscheidung eines gelbweißen Sublates, gegen 290° Schwärzung.

Tri-*tert.*-butyl-zinnhydroxyd, (*tert.*-C₄H₉)₃Sn.OH: In bekannter Weise erhältlich aus dem Chlorid mit 20-proz. Kalilauge. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln gut löslich. Prismen mit abgeschrägten Endflächen, doppelbrechend. Bei 53° trübe, 153° klare Schmelze, 156° Gasentwicklung, 258° verstärkte Gasentwicklung, 263° Schwärzung.

Di-*tert.*-butyl-zinnhydroxychlorid, (*tert.*-C₄H₉)₂Sn(OH).Cl¹²): Wie bereits beim Tri-*tert.*-butyl-zinnchlorid angegeben, entsteht bei dessen Darstellung nebenher das basische Chlorid. Schön ausgebildete, scharf begrenzte, schmale Stäbchen, teils mit abgeschrägten Endflächen, die im polarisierten Licht Doppelbrechung und Farbenspiel zeigten. Aus konz. ätherischer Lösung ergaben sich verschiedene Kombinationen, meist gewebe-artig verflochtene Gebilde. Die trockne Substanz bildet eine seidig glitzernde Masse. Die Verbindung ist löslich in Benzol und in Äther, weniger in Alkohol, praktisch unlöslich in Petroläther. Verhalten der Substanz beim Erhitzen im Röhrchen: 147° Sintern, 156° trübe Schmelze, 170° klar, 254° Gasentwicklung, 293° Schwarzfärbung.

0.1590 g Sbst.: 0.0800 g AgCl.

$C_8H_{18}SnCl(OH)$ (285.31). Ber. Cl 12.43. Gef. Cl 12.44.

Di-*tert.*-butyl-zinnhydroxybromid, (*tert.*-C₄H₉)₂Sn(OH).Br: Bei der Behandlung von Di-*tert.*-butyl-zinndibromid mit überschüssigem Grignard-Reagens wurde bei der üblichen Aufarbeitung durch Zugabe von Wasser usw. neben dem Tri-*tert.*-butyl-zinnbromid (s. vorher) basisches

¹²) Ob es sich bei diesen basischen Salzen um Verbindungen der angegebenen monomolekularen Konstitutionsformel oder um Verbindungen höherer Ordnung handelt, wird eine besondere Untersuchung entscheiden müssen.

Di-*tert.*-butyl-zinnbromid erhalten. Löslichkeits-Verhältnisse und Krystallformen ähnlich dem basischen Chlorid. Bei 135° leichtes Sintern, 149° trübe Schmelze, 152° klar und Gasentwicklung, 269° verstärkte Gasentwicklung, 273° trübe, 293° schwarz.

0.1305 g Sbst.: 0.0742 g AgBr.

$C_8H_{18}SnBr(OH)$ (329.77). Ber. Br 24.24. Gef. Br 24.20.

Di-*tert.*-amyl-zinndihalogenide und Di-*tert.*-amyl-zinndihydroxyd.

Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte völlig analog den Butylverbindungen. Wir bringen deshalb nur die Konstanten und Analysen.

Di-*tert.*-amyl-zinndibromid, (*tert.*- C_6H_{11})₂SnBr₂: Sdp.₁₃ 166° (unkorr.). Öl, erstarrt in fester Kohlensäure; Schmp. —12.5°.

0.1741 g Sbst.: 0.1530 g AgBr.

$C_{10}H_{22}SnBr_2$ (420.72). Ber. Br 37.99. Gef. Br 37.40.

Di-*tert.*-amyl-zinndichlorid, (*tert.*- C_6H_{11})₂SnCl₂: Sdp.₁₂ 153° (unkorr.). Ölige Flüssigkeit.

0.2139 g Sbst.: 0.1880 g AgCl.

$C_{10}H_{22}SnCl_2$ (331.80). Ber. Cl 21.37. Gef. Cl 21.74.

Di-*tert.*-amyl-zinndijodid, (*tert.*- C_6H_{11})₂SnJ₂: Ölige Flüssigkeit, die bei starkem Abkühlen zu Krystallen erstarrt, die bei —14.5° schmelzen. Siedet bei 186° unter 12 mm Druck bei teilweiser Zersetzung. Die jodfarbene Flüssigkeit gerinnt dabei teilweise im Kühlrohr zu einem Gel.

0.1665 g Sbst.: 0.1498 g AgJ.

$C_{10}H_{22}SnJ_2$ (514.72). Ber. J 49.31. Gef. J 48.64.

Di-*tert.*-amyl-zinndifluorid, (*tert.*- C_6H_{11})₂SnF₂: Schwer löslich in Äther und in Alkohol, besser in heißem Methanol, gut in heißem Pyridin, aus dem es in zu Sternchen vereinigten Prismen krystallisiert. Aus Methanol kleine Quader. Bei 229° leichtes Sintern, 233° Bräunung, 264° Zersetzung unter Schwarzfärbung ohne Schmelzen.

Di-*tert.*-amyl-zinndihydroxyd: Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Schön ausgebildete Prismen; bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels prächtige Rhomben mit 5—6 mm Kantenlänge. Die Substanz hat einen erfrischenden, entfernt an Campher erinnernden Geruch. Gegen Lackmus und Curcuma schwach basische Reaktion. Schmilzt bei 200°; bei 204° Gasentwicklung, 245° trübe, gelbes Sublimat, 257° braun.

0.1090 g Sbst.: 0.0562 g SnO₂¹³⁾.

$C_{10}H_{22}Sn(OH)_2$ (294.89). Ber. Sn 40.25. Gef. Sn 40.61.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sagen wir unsern verbindlichsten Dank für die Überlassung von Mitteln zur Durchführung der Arbeit.

¹³⁾ Im Kjeldahl-Kolben, vergl. B. 58, 1935 [1925].