

EBERHARD AMBERGER und MARIA-REGINA KULA

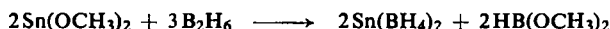
Umsetzung von Organozinnmethoxiden mit Diboran

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

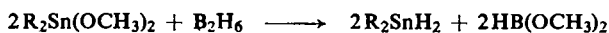
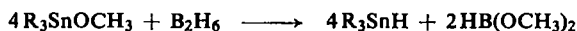
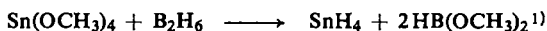
(Eingegangen am 19. April 1963)

Bei der Umsetzung von Organozinnmethoxiden mit Diboran werden nicht die entsprechenden Boranate des Zinns erhalten, sondern in nahezu quantitativer Ausbeute die entsprechenden Organozinnhydride.

Die Reaktion von Metallmethoxiden mit Diboran führt im allgemeinen zu Boranaten. Setzt man jedoch Zinnmethoxide mit Diboran um, so erhält man nur beim Zinn(II)-methoxid das entsprechende Zinn(II)-boranat¹⁾:



Methoxide des 4-wertigen Zinns dagegen bilden bei der Reaktion mit Diboran keine Boranate, sondern Hydride:



Möglicherweise tritt bei dieser Reaktion zunächst im Übergangszustand ein Boranat auf, das jedoch rasch unter Borinabsplaltung in das Hydrid übergeht. Ein Boranat des 4-wertigen Zinns war selbst bei -78° in inerten Lösungsmitteln nicht faßbar. Zur Darstellung von Zinnhydriden ist die Reaktion der Methoxide mit Diboran vorteilhafter als die üblichen Umsetzungen der Chloride mit Doppelhydriden (LiAlH_4 , LiBH_4), denn als einziges Nebenprodukt bildet sich bei den eingehaltenen Reaktionsbedingungen (-78° , Diboranüberschuß) Dimethoxyborin. Letzteres ist flüchtig und läßt sich bei tiefen Temperaturen aus dem Reaktionsgemisch leicht entfernen, während die Reaktionen mit Doppelhydriden stets zu ausbeutemindernden Komplexen führen. Die Ausbeute an Stannanen ist daher wesentlich besser (s. Tabelle). Nach Abdestillieren des Dimethoxyborins und des leichtflüchtigen Lösungsmittels (Pentan, Diäthyläther) hinterbleiben die reinen Hydride (Triäthyl-, Diäthyl-, Tributyl-, Triphenylstannan) in praktisch quantitativer Ausbeute. Die Grenzen der Methode liegen im apparativen Bereich, in der Trennung des Zinnhydrids vom Dimethoxyborin.

Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die großzügige Gewährung einer Studienbeihilfe, Herrn DIETER SCHMID für die Überlassung von Tributylzinndiäthylamid und Triphenylzinndiäthylamid.

¹⁾ vgl. E. AMBERGER und M.-R. KULA, Chem. Ber. 96, 2556 [1963], vorstehende Mitteil.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsverbindungen: Diboran wurde durch Umsetzen von Bortrifluorid-ätherat mit Lithiumboranat erzeugt und durch Destillation gereinigt. Triäthylzinnmethoxid und Diäthylzinnmethoxid²⁾ waren aus den entspr. Chloriden und Natriummethoxid in Methanol bzw. Pentan erhältlich. Tributylzinnmethoxid und Triphenylzinnmethoxid wurden durch Methanolyse der entsprechenden Diäthylamide gewonnen.

Umsetzungen von Organozinnmethoxiden mit Diboran: Das jeweilige Organozinnmethoxid wird in 3 bis 5 ccm Pentan gelöst bzw. suspendiert, in der Hochvakuumapparatur überschüss. Diboran aufkondensiert und die Reaktionsmischung etwa 3 Stdn. bei -78° magnetisch gerührt. Man entfernt bei -78° alles Flüchtige i. Hochvak. (Tensionen bei -78° : B_2H_6 760 Torr; $HB(OCH_3)_2$ 1.2 Torr; $n-C_5H_{12}$ 0.9 Torr; $(C_2H_5)_3SnH$, $(C_4H_9)_3SnH$, $(C_6H_5)_3SnH$ 0.1 Torr) und erhält Triäthyl- bzw. Tributyl- bzw. Triphenylstannan als Rückstand. Im Falle des Diäthylstannans wird Diboran bei -120° abgezogen und der Rückstand fraktioniert. Destillation A: Falle 1 (-55°): $HB(OCH_3)_2$ 10.0 Torr; $n-C_5H_{12}$ 6.8 Torr; $(C_2H_5)_2SnH_2$ 0.8 Torr. Falle 2 (-78°): $HB(OCH_3)_2$ 1.2 Torr; $n-C_5H_{12}$ 0.9 Torr; $(C_2H_5)_2SnH_2$ 0.1 Torr. Falle 3 (-186°). Destillation B: Ausgangsfalle 1 (Falleninhalte A 2) (-20°): $(C_2H_5)_2SnH_2$ 7.6 Torr; Falle 2 (-78°): reines $(C_2H_5)_2SnH_2$; Falle 3 (-186°).

Aus der Tabelle sind die Zahlenwerte der Umsetzungen zu entnehmen. Die letzte Spalte enthält die Literaturangaben über die Ausbeute an Stannanen bei der Umsetzung der entspr. Chloride mit Lithiumalanat.

Umsetzungen von Organozinnmethoxiden mit Diboran

	Methoxid		Hydrid		$-OCH_3/B_2H_6$	$-Cl/LiAlH_4$	Lit.
	g	mMol	g	mMol	Ausb. (%)	Ausb. (%)	
$(C_2H_5)_3SnH$	1.30	5.50	1.10	5.32	96.6	56–66	3,4)
$(C_4H_9)_3SnH$	2.20	6.54	1.90	6.53	99.8	74	4)
$(C_6H_5)_3SnH$	2.00	5.25	1.82	5.20	99.0	49–70	4)
$(C_2H_5)_2SnH_2$	1.70	7.10	1.15	6.45	90.8	nicht bestimmt	3)

Charakterisierung der Stannane

Triäthylstannan: Tension 4.0 Torr/20.3° (Lit.³⁾: 4.0 Torr/20.3°; n_D^{25} 1.4721 (Lit.⁵⁾: 1.4725). Vorsichtige Oxydation mit Luftsauerstoff lieferte Triäthylzinnhydroxid, Schmp. 44° (Lit.⁶⁾: 44–45°).

Tributylstannan: Die farblose Flüssigkeit zeigte bei Raumtemperatur keinen meßbaren Dampfdruck; Identifizierung durch das IR-Spektrum.

Triphenylstannan: Farblose Kristalle, Schmp. 29–29.5° (Lit.⁴⁾: Schmp. 26–28°; Identifizierung durch das IR-Spektrum.

Diäthylstannan: Farblose Flüssigkeit, 0°-Tension 19.5 Torr (Lit.³⁾: 21.0 Torr); Identifizierung durch das IR-Spektrum.

²⁾ ADVANCE SOLVENTS & CHEMICALS CORP. (G. P. MACK und E. PARKER), Amer. Pat. 2700675, C. A. 50, 397 [1956].

³⁾ C. R. DILLARD, E. H. MCNEILL, D. E. SIMMONS und J. B. YELDELL, J. Amer. chem. Soc. 80, 3607 [1958].

⁴⁾ G. J. M. VAN DER KERK, J. G. NOLTES und J. G. A. LUIJTEN, J. appl. Chem. 7, 366 [1957].

⁵⁾ H. H. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. 79, 4913 [1957].

⁶⁾ Chem. Reviews 60, 459/493 [1960].