

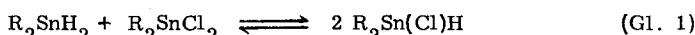
SYNTHESEN MIT ORGANO-HALOGENOZINN-HYDRIDEN

W.P. Neumann und J. Pedain

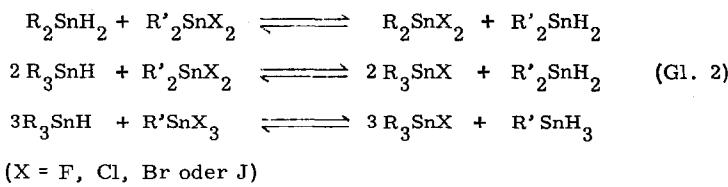
Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received 17 July 1964)

Die unseres Wissens einzige Nachricht über Organo-halogenozinn-hydride stammt von Sawyer und Kuivila (1): Eine Mischung aus Dibutylzinn-dihydrid und -dichlorid zeigt Merkmale, die dem Dibutyl-chlorozinn-hydrid zuzuordnen sind. Beim Erwärmen im Vakuum destilliert jedoch quantitativ das Dihydrid ab. Demnach besteht ein Gleichgewicht (Gl. 1), das bei tiefen Temperaturen ganz auf der rechten Seite liegt (1).



Wir stellten fest, daß allgemein zwischen organischen Zinn-hydriden und -halogeniden schon bei Raumtemperatur und ohne Katalysator rasch Wasserstoff und Halogen bis zu einem Gleichgewicht ausgetauscht werden, z.B. nach Gl. 2. Demnach ist Gl. 1 eine Teilstufe hiervon.



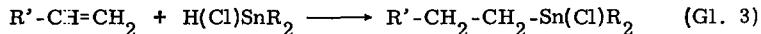
(X = F, Cl, Br oder J)

Wo immer möglich, liegen in den Mischungen zumindest teilweise die Halogeno-hydride vor. Welche Substanz man schließlich isoliert, hängt von den Bedingungen ab. So konnten wir nach dem Mischen von Dime-

thylzinn-dichlorid und Dibutylzinn-dihydrid Dimethylzinn-dihydrid als tiefstsiedende Komponente abdestillieren (Reinausbeute 73%). Aus Phenylzinn-trichlorid und 3 Molen Triisobutylzinn-hydrid erhielten wir Phenylzinn-trihydrid. Beim Erwärmen, oft schon bei 50-60°, zersetzen sich die Mischungen unter Entwicklung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen sowie Zinnabscheidung. Die Organo-halogenozinn-hydride sind also recht labil.

Ihr Reaktionsvermögen ist dem der halogenfreien Organozinn-hydride jedoch derart überlegen, daß sie glatt und mit meist sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden können. Dabei verhalten sich Mischungen (Gl. 1, 2) wie reine Halogeno-hydride.

Endständige und auch einige mittelständige olefinische sowie Acetylen-Gruppen werden glatt und meist schon bei 20-40° exotherm hydrostanziert^{a, b)} (Gl. 3). Radikalbildner wie Azoisobuttersäure-dinitril wirken, soweit überhaupt erforderlich, günstig.



Die erhaltenen Trialkylzinn-halogenide können in R' verschiedenartige funktionelle Gruppen, statt Cl auch F, Br oder J enthalten. Tabelle 1 bringt einige so dargestellte neue Verbindungen I - XIII. Auch Alkyl-dihalogenozinn-hydride können umgesetzt werden. Wir erhielten z.B. aus Äthylzinn-tribromid, Triisobutylzinn-hydrid und Phenylacetylen das β -(Äthyl-dichlorstannylyl)-styrol.

a) Eine neue Zusammenfassung über die Hydrostannierung gibt W. P. Neumann (2).

b) Cyclohexen und Ölsäure-methylester reagierten auch bei 50° nicht.

TABELLE 1
Hydrostannierung von Olefinen und Acetylen-Verbindungen mit Dialkyl-halogenozinn-hydriden bei 20-45°

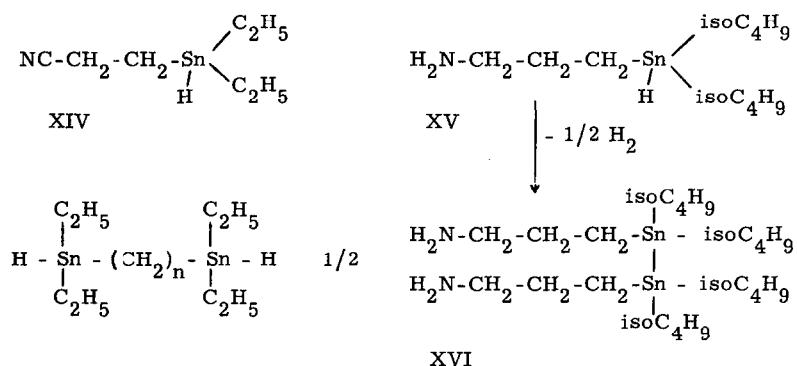
Olefin	Organozinnhydrid	Produkt	Kp (°C/Torr)	Ausbeute (% d. Th.)
Aliylalkohol	(isoC ₄ H ₉) ₂ SnClH	HO-(CH ₂) ₃ -Sn(Cl)(isoC ₄ H ₉) ₂ (I)	152/0.4	81
Acrylnitril	"	NC-(CH ₂) ₂ -Sn(Cl)(isoC ₄ H ₉) ₂ (II)	107/0.06	89
Octen-(1)	"	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -Sn(Cl)(isoC ₄ H ₈) ₂ (III)	122/0.2	91
Acrylsäuremethylester	"	CH ₃ -O-CO-(CH ₂) ₂ -Sn(Cl)(isoC ₄ H ₉) ₂ (IV)	111/0.3	71
Äthylenglykol-monoallylärther	(C ₄ H ₉) ₂ SnClH	HO-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₃ -Sn(Cl)(C ₄ H ₉) ₂ (V)	151/0.3	91
α-Methyl-styrol	(C ₆ H ₅) ₂ SnClH	C ₆ H ₅ -CH(CH ₃)-CH ₂ -Sn(Cl)(C ₆ H ₅) ₂ (VI)	-	66
Hexadien-(1.5)	(C ₂ H ₅) ₂ SnClH	(C ₂ H ₅) ₂ Sn(Cl)-(CH ₂) ₆ -(Cl)Sn(C ₂ H ₅) ₂ (VII)(Schmp. 46°)	96 a)	96 a)
Hexadien-(1.5)	(C ₂ H ₅) ₂ SnClH	H ₂ C=CH-(CH ₂) ₄ -Sn(Cl)(C ₂ H ₅) ₂ (VIII)	85/0.5	
Pentadien-(1.4)	(C ₂ H ₅) ₂ SnClH	(C ₂ H ₅) ₂ Sn(Cl)-(CH ₂) ₅ -Sn(Cl)(C ₂ H ₅) ₂ (IX) (Schmp. 42°)	95	
Acrylnitril	(C ₂ H ₅) ₂ SnBrH	NC-(CH ₂) ₂ -Sn(Br)(C ₂ H ₅) ₂ (X)	119/0.7	89 b)
Acrylnitril	(C ₂ H ₅) ₂ SnJH	NC-(CH ₂) ₂ Sn(J)(C ₂ H ₅) ₂ (XI)	102/0.02	68
Crotonssäure-äthylester	(isoC ₄ H ₉) ₂ SnClH	C ₂ H ₅ O-CO-CH ₂ -CH(CH ₃)-Sn(Cl)- (isoC ₄ H ₉) ₂ (XII)	1118/0.05	90
Phenylacetylen	"	C ₆ H ₅ -CH=CH-Sn(Cl)(isoC ₄ H ₉) ₂ (XIII)	120/0.04	76 b)

a) Teilausbeuten 33 bzw. 63%. Aus einem Ansatz isoliert.

b) ohne Katalysator, exotherm.

Meist mischten wir das Alkyl- (bzw. Aryl-)zinn-halogenid in Argon-Atmosphäre mit der äquivalenten Menge an Hydrid bei 20° und gaben gleich anschließend die ungesättigte Verbindung zu, manchmal im Überschuß. Man kann auch das Hydrid zuletzt zutropfen.

Dieses einstufige Verfahren der Hydrostannierung liefert funktionell substituierte Organozinn-halogenide^{a)}, die vielseitige weitere Synthesen gestatten. Z. B. erhielten wir aus X mit Triphenylzinn-hydrid das zinnorganische Nitril XIV, mit LiAlH_4 aus II das Amin XV, hieraus das Dizinn-diamin XVI. Die Dihalogenide VII und IX liefern in guter Ausbeute die α, ω -Dihydride XVII und XVIII, die für Ringschlüsse und besonders für Polyadditionen an α, ω -Diolefine oder -Diacetylenverbindungen geeignet sind.

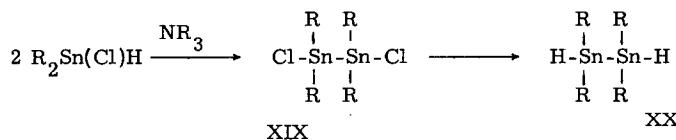


XVII: $n = 6$; XVIII: $n = 5$

Mischen wir Organo-halogenozinn-hydride (Gleichgewichts-Gemische) mit Pyridin oder einem anderen Amin, so entwich heftig und stark

a) Solche Verbindungen wurden bisher nur aus funktionell substituierten Zinntetraalkylen bei geeigneter Kombination der Alkylreste durch Spaltung mittels Halogenen erhalten (3), Ausbeute 60-90%.

exotherm Wasserstoff, wobei quantitativ Tetraalkyl-dizinn-dihalogenide XIX (4) entstehen. Diese lassen sich mit LiAlH_4 in guter Ausbeute zu den entsprechenden Dihydriden XX (5) reduzieren.



LITERATUR

- (1) A. K. Sawyer und H. G. Kuivila, Chem. and Ind. (London) 1961, 260
- (2) W. P. Neumann, Angew. Chem. 76, im Druck (1964). Dort zahlreiche Zitate.
- (3) G. J. M. van der Kerk und J. G. Noltes, J. appl. Chem. 9, 179 (1959)
- (4) A. J. Gibbons, A. K. Sawyer und A. Ross, J. org. Chem. 26, 2304 (1961) beschrieben zuerst diese Stoffklasse.
- (5) A. K. Sawyer und H. G. Kuivila, J. Amer. chem. Soc. 85, 1010 (1963)