

ÜBER DIE HERSTELLUNG VON ALKYL- UND ARYLZINNHALOGEN-VERBINDUNGEN NACH EINEM MODIFIZIERTEN GRIGNARD-VERFAHREN

Von

ANNA BORBÉLY-KUSZMANN und Dr. J. NAGY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 14. Juli 1961)

Vorgelegt von Prof. Dr. J. PROSZT

Die Herstellung der ersten organischen Zinnverbindungen geht auf die fünfziger Jahre des vorigen Jahrhunderts zurück. Zwar wurden diese Verbindungen alsbald bekannt, dennoch erschloß man ihren Verwendungsbereich erst hundert Jahre später. Heute sind sie als Polymerisationskatalisatoren (z. B. beim kalten Vulkanisieren des Silikongummis), als Kunststoff-Stabilisierungsmittel (z. B. beim Stabilisieren von PVC) und wegen ihrer fungiziden Wirkung auf dem Gebiete der Landwirtschaft sozusagen unentbehrlich. Diese Verwendungsmöglichkeiten machten eine umfangreiche Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der organischen Zinnverbindungen notwendig. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen und die vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen spornten die Forscher zur Ausarbeitung weniger gefährlicher und rentablerer Verfahren zur Herstellung der organischen Zinnverbindungen und hauptsächlich der organischen Zinnhalogenide an.

Die Herstellung dieser Verbindungen, die als Ausgangsstoffe für die verschiedensten organischen Zinnverbindungen dienen, kann nach folgenden Verfahren geschehen:

1. Direktes Verfahren:

a) 15—20% Natrium enthaltende Sn-Na-Legierung wird bei 100—200° C mit einem Alkylhalogenid behandelt. Als Hauptprodukt entsteht R_3SnX (R = Alkylgruppe; X = Halogen) [1, 2].

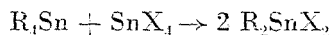
b) Eine Abänderung dieses Verfahrens verwendet Sn-Cu- bzw. Sn-Zn-Legierungen. Die optimale Temperatur beträgt hierbei 300—350° C [3].

Der Nachteil der direkten Reaktion liegt in der sehr langen Reaktionsdauer und in der geringen Ausbeute.

2. Eine weitere Methode zur Herstellung der meisten organischen Zinnhalogenide bildet die Grignard-Reaktion. Als Lösungsmittel benutzt man hierbei abs. Äthyläther, abs. Kohlenwasserstoffe oder ein Gemisch der beiden. Das Grignard-Reagens wird bei diesem Verfahren mit anhydr. Zinntetra-

chlorid bzw. mit Zinntetrabromid gekuppelt. Das Mengenverhältnis des anhydr. Zinntetrahalogenids und der Grignard-Verbindung bestimmt den Halogengehalt des entstehenden Produktes.

3. Die organischen Zinnverbindungen können miteinander in Disproportionierungsreaktionen treten. Auf dieser Tatsache beruht das Verfahren, welches Zinnverbindungen mit hohem Alkyl- bzw. Arylgehalt mittels anhydr. Zinntetrachlorid bzw. Zinntetrabromid in Produkte umwandelt, welche die gewünschte Menge Halogen enthalten. Auf diese Weise stellt man hauptsächlich zweiwertige Verbindungen her:



Von den beschriebenen Methoden ist es das Grignard-Verfahren mit dessen Verbesserung wir uns befassten. Wir setzten uns hierbei die Beseitigung des Äthers und die Benützung eines indifferenten Lösungsmittels bei der Grignard-Reaktion zum Ziel. Bei der Anwendung des klassischen Grignard-Verfahrens machten wir nämlich folgende ungünstige Erfahrungen:

a) Selbst die Herstellung verhältnismässig geringer Mengen benötigt viel abs. Äther.

b) Die Ausbeute der als Reaktionsprodukte gewonnenen Alkyl- bzw. Arylzinnhalogenide war sehr schlecht, wenn wir das im vorhinein fertiggestellte Grignard-Reagens mit dem anhydr. Zinntetrachlorid kuppelten.

Um die Ausbeute bei dem mit Äther arbeitenden Grignard-Verfahren zu erhöhen, änderten wir das ursprüngliche Verfahren ab, indem wir das Grignard-Reagens in 25%igem Überschuss anwendeten. Unter solchen Bedingungen stieg die Ausbeute um 20--25%, erreichte jedoch trotzdem höchstens 50%.

Die Ausbeute der mit Äther arbeitenden Grignard-Reaktion kann man auch dadurch verbessern, daß man zuerst das Ätherat des anhydr. Zinntetrachlorids herstellt, das weiße, kristalline Ätherat mit Magnesiumpulver verrührt und das Gemisch dann mit einem Alkyl- bzw. Arylhalogenid versetzt [4].

Vorteilhafter als die bisher beschriebenen, mit Äther arbeitenden Grignard-Verfahren schien das von RAMSDEN und seinen Mitarbeitern 1954 patentierte Verfahren zur Herstellung von Tetraaryl- und Tetraalkylzinn-Verbindungen. Im Patent wird jedoch nur die Herstellung des Tetrabutylzinn beschrieben. Das Molverhältnis der Ausgangsprodukte beträgt 4 : 1 : 4 (Butylchlorid : anhydr. Zinntetrachlorid : Magnesium). Als Lösungsmittel benützten sie abs. Toluol, als Katalysator abs. Äther. Die auf das anhydr. Zinntetrachlorid berechnete Ausbeute betrug 90%. Als Hauptprodukt entstand Tetrabutylzinn und Tributylchlorzinn [5].

Unsere Experimente galten der Herstellung von Tributylchlorzinn, Triäthylchlorzinn und Tetraphenylzinn. Die Herstellung der beiden ersteren Ver-

bindungen geschah nach dem von uns verbesserten Ramsden-Verfahren. Ramsden versetzt das in einem ätherhaltigen Lösungsmittel suspendierte Magnesiumpulver mit einem anhydr. Zinntetrachlorid-Alkylhalogenid-Gemisch, wir dagegen das Magnesiumpulver mit anhydr. Zinntetrachlorid in einem organischen Lösungsmittel, wobei wir der Suspension ein Alkylhalogenid hinzusetzen. Während der Herstellung der Verbindungen untersuchten wir den Einfluß der Versuchsbedingungen, der Molverhältnisse der Ausgangsprodukte und der Qualität des Katalysators auf die Quantität und Qualität des Endproduktes. Da das Verfahren auch vom industriellen Gesichtspunkt aus bedeutende Vorzüge aufweist, beschlossen wir auch die theoretische Untersuchung der im indifferenten Lösungsmittel sich abspielenden Grignard-Reaktionen.

Zur Grignard-Reaktion bei der Herstellung organischer Zinnverbindungen bieten sich zwei Wege:

a) In zwei Stufen; die Kupplung erfolgt nach der Bildung des Grignard-Reagens.

b) In einer Stufe; die Kupplung verläuft parallel mit der Bildung des Grignard-Reagens.

Die Ausbeute und die Beschaffenheit der Endprodukte sind bei beiden Verfahren gleich, immerhin ist die letztere Methode wegen der kürzeren Reaktionsdauer vorteilhafter (s. Tabelle I). Aus diesem Grunde schien es zweckmäßig, dieses Verfahren zu wählen.

Tabelle I

Verfahren	Alkylisierungsmittel	Gesamtausbeute ber.		Reine Ausbeute ber.	
		auf SnCl ₄ , %	auf BuBr, %	auf SnCl ₄ , %	auf BuBr, %
a)	Butylbromid ..	69,5	40,65	64,8	37,9
b)	„ ..	77,0	42,70	67,8	37,65

Die Untersuchung der nach dem Ramsden-Verfahren erforderlichen katalysierenden Wirkung des abs. Äthers ergab, daß bei Benützung des Butylbromids als Alkylierungsmittel selbst katalytische Mengen des Äthers überflüssig sind. Im Falle des Butylchlorids kann zwar Äther als Katalysator verwendet werden, doch verläuft die Reaktion hierbei sehr langsam. Wenn man statt des Äthers katalytische Mengen Butylbromid verwendet, so verläuft auch die Alkylierungsreaktion des Butylchlorids sehr rasch. Die schwächere Katalysatorenwirkung des abs. Äthers beruht auf seiner komplexbildenden Eigenschaft. Die katalytische Wirkung des Butylbromids dagegen kann seiner radikalbildenden Eigenschaft zugeschrieben werden, die eine Kettenreaktion ermöglicht. Die Energie der C-Br-Valenz beträgt nämlich bloß 57 kcal/Mol gegenüber der C-Cl-Valenz, die 70 kcal/Mol erreicht. Wir ver-

wendeten auch anhydr. Kobalt-II-chlorid als Katalysator und machten dabei die gleiche Erfahrung wie mit Äther, d. h. die Reaktion kam sehr langsam in Gang. Wenn wir größere Mengen des Kobalt-II-chlorids (z. B. 10 Mol-% auf das Magnesiumpulver berechnet) verwendeten, dann nahm die Ausbeute im Vergleich zu der mit abs. Äther bzw. mit Butylbromid katalysierten Reaktion ab (s. Tabelle II). Der Grund hierfür liegt vermutlich darin, daß eine Paarungsreaktion in den Vordergrund tritt.

Tabelle II

Katalysator	Ausbeute berechnet auf	
	SnCl_4 %	BuCl %
Butylbromid	88,3	72,2
5 Mol-% CoCl_2	82,0	68,8
10 Mol-% CoCl_2	72,0	41,0

Bei der Herstellung der Äthylchlorzinn-Verbindungen machten wir bei Verwendung des anhydr. Kobaltchlorids als Katalysator mit den soeben beschriebenen analoge Erfahrungen. Ohne Katalysator kam die Reaktion nicht in Gang, abs. Äther oder anhydr. Kobaltchlorid sind als Katalysatoren unentbehrlich.

Bei der im ätherischen Medium verlaufenden Grignard-Reaktion machten wir die Beobachtung, daß der Ertrag der Reaktion mit dem im Überschuß verwendeten Grignard-Reagens erhöht werden kann. Wir untersuchten den Einfluß der Änderung dieses Faktors auf die Ausbeute der im indifferenten Lösungsmittel sich abspielenden Reaktion. Die Auswertung der Experimente zeigt, daß sowohl bei Herstellung der Butyl- als auch der Äthylzinn-Verbindungen die Erhöhung des Überschusses des Grignard-Reagens einen nur unwesentlichen Einfluß auf die Quantität und Qualität des Endproduktes ausübt (s. Tabelle III).

Tabelle III

Überschuß des Grign. Reagens	Ausbeute berechnet auf	
	SnCl_4 %	BuBr %
25	90	62,2
50	94	62,2
75	90	45,0
100	90	36,6

Die Alkylchlorzinn-Verbindungen stellten wir nach der einstufigen Grignard-Methode in Toluol her. Die Ausbeute der unter den verschiedenen

Reaktionsbedingungen, mit verschiedenen Alkylierungsmitteln ausgeführten Reaktionen betrug 60—70%, auf das Alkylhalogenid, und 85—90%, auf das anhydr. Zinntetrachlorid berechnet. Zu niedrigeren Ausbeuten gelangten wir nur bei Verwendung von mehr als 10 Mol% anhydr. Kobaltchlorids.

Die Herstellung des Tetraphenylzinnes geschah in Chlorbenzol mit der zweistufigen Grignard-Reaktion. Das Grignard-Reagens wurde aus dem auch als Lösungsmittel gebrauchten Chlorbenzol hergestellt. Als Katalysator ist abs. Äther und Tetraäthoxysilan unbedingt nötig. Die Reaktion wurde mit 10% Jod enthaltendem Methyljodid in Gang gesetzt. Da bei der Bildung des Grignard-Reagens nur 30% des verwendeten Magnesiumpulvers verbraucht wurden, mußten wir bei der Herstellung des Tetraphenylzinnes mit einem dreifachen Grignard-Überschuß arbeiten. Die auf das anhydr. Zinntetrachlorid berechnete Ausbeute beträgt auch dann nur 25%. Als Nebenprodukte entstehen Triphenylchlorzinn und Diphenyldichlorzinn.

Sowohl die in Toluol als auch die in Chlorbenzol ablaufende Grignard-Reaktion zeigte, daß die Menge des Grignard-Reagens nicht so hoch gewählt werden kann, daß sich nur Tetraalkyl- bzw. Tetraarylzinn-Verbindungen bilden. Wenn man das Molverhältnis des Grignard-Reagens und des anhydr. Zinntetrachlorids bei der Herstellung der Butyl- bzw. Äthylzinn-Verbindungen mit 4 : 1 wählt, so entsteht als Hauptprodukt Tributyl- bzw. Triäthylchlorzinn.

Die Reinheit der bisher aufgezählten Verbindungen kontrollierten wir durch Vergleich der Schmelz- und Siedepunkte mit den entsprechenden Literaturangaben. Andererseits bestimmten wir auch den Chlorgehalt der Präparate, was übrigens nicht nur zur Identifizierung der Produkte, sondern auch zur Berechnung der Ausbeute diente. Den Chlorgehalt der Stoffe bestimmten wir in Dioxan durch potentiometrische Titration nach der argentometrischen Methode. Die Bestimmung beschrieben wir näher im experimentellen Teil.

Nach den bisher geschilderten Verfahren stellten wir die in Tabelle IV aufgezählten Stoffe her. Außer ihren physikalischen Konstanten enthält die Tabelle auch ihre auf das anhydr. Zinntetrachlorid bzw. Alkylhalogenid berechnete Ausbeute.

Die Ausbeute der Grignard-Reaktion kann zweifach, d. h. auf das anhydr. Zinntetrachlorid und auf das Alkylhalogenid berechnet werden.

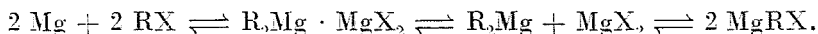
Tabelle IV

Formel	Fp.	Kp.	Ausbeute berechnet auf	
			SnCl ₄ %	RCI %
(C ₂ H ₅) ₃ SnCl	—15,5° C	94°/13 mm	40,3	22,9
(C ₄ H ₉) ₃ SnCl	—	145°/15 mm	88,3	72,3
(C ₆ H ₅) ₃ Sn	225° C	—	26,0	—

Letztere ist stets kleiner, da das Alkylhalogenid im Überschuß angewendet wird. Die Ausbeuten lassen sich aus dem Chlorgehalt errechnen. Die diesbezüglichen Rechnungen enthält der experimentelle Teil.

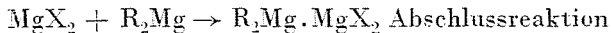
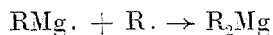
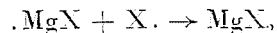
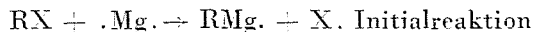
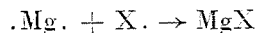
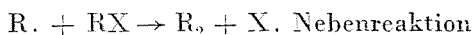
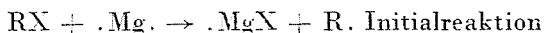
Obwohl man sich vielfach mit der Herstellung organischer Zinnverbindungen nach der Grignard-Methode befasst, wurde der Mechanismus der hierbei sich abspielenden Reaktionen bisher nicht näher untersucht. Das weitere Ziel unserer Arbeit war die Aufklärung dieser Mechanismen.

Für die Struktur des Grignard-Reagens wurde bisher folgendes Gleichgewicht angenommen [6]:



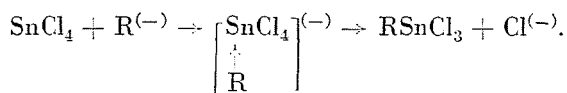
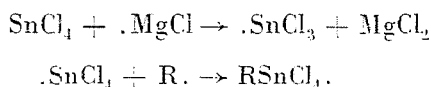
Neuestens bestätigten radioaktive Untersuchungen, daß eine Verbindung mit der Formel MgRX nicht existiert. Dem Grignard-Reagens entspricht ein Additionsprodukt, das sich mit der Formel $\text{R}_2\text{Mg} \cdot \text{MgX}_2$ beschreiben läßt. Hierfür zeigt auch die Tatsache, daß man zu einer Grignard-Verbindung gelangt, wenn man Dialkyl- bzw. Diarylmagnesium mit einem Magnesiumhalogenid im Molverhältnis 1 : 1 mischt.

Die Bildung des Grignard-Reagens setzen die einsamen Elektronen des Magnesiums in Gang. Das Metall greift das viel Elektronen besitzende Halogenatom an:



Das Ziel ist die Vermeidung der Nebenreaktion, die zu Dialkyl- bzw. Diarylverbindungen führt. Die Nebenreaktion tritt bei dem einstufigen Grignard-Verfahren sehr zurück, da die entstehenden Alkylradikale — wie dies im weiteren noch gezeigt werden wird —, mit dem anwesenden anhydr. Zinntetrachlorid sogleich organisch Zinnverbindungen bilden (s. Tabelle I).

Es stellte sich die Frage ob die Reaktion des anhydr. Zinntetrachlorids bei der Herstellung der organischen Zinn-Verbindungen nach der Grignard-Methode einem Ionen- oder einem Radikal-Mechanismus gemäß verläuft. Die beiden Mechanismen können mit den folgenden Gleichungen beschrieben werden:

1. S_N2 -Mechanismus2. S_R -Mechanismus

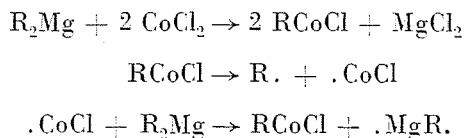
Bei der auch von uns angewendeten einstufigen Grignard-Reaktion ist der Radikal-Mechanismus wahrscheinlicher:

a) Die Grignard-Reaktion spielt sich bei überrgewöhnlich hohen Temperaturen ab (120—125° C). Da die Bildung des Grignard-Reagens dem Radikal-Mechanismus folgt, kann eine sofortige Alkylierung der freien Radikale angenommen werden.

b) Das abs. Toluol bzw. abs. Xylol begünstigt den Ionen-Mechanismus nicht, da das Grignard-Reagens mit dem Lösungsmittel keine Komplex-Verbindung bilden kann. Wenn man das Grignard-Reagens gesondert herstellt, so bildet es einen unlöslichen Niederschlag.

c) Die während der Grignard-Reaktion primär entstehenden freien Radikale reagieren leicht mit dem anhydr. Zinntetrachlorid. Das bestätigt auch die Untersuchung C. CALINGAERTS und seiner Mitarbeiter [7], die die leichte, dem Radikal-Mechanismus folgende thermische Disproportionierbarkeit der organischen Zinnverbindungen feststellten. Darauf gründet sich auch die Umlagerung des Tetrabutylzinn mit anhydr. Zinntetrachlorid zu Dibutyl-dichlorzinn.

d) Bei Verwendung von anhydr. Kobaltchlorid als Katalysator ist der Radikal-Mechanismus der Grignard-Reaktion gesichert. Das Kobaltchlorid reagiert nämlich, ähnlich den Chloriden der anderen Übergangsmetalle, mit dem sich bildenden Grignard-Reagens augenblicklich und bildet eine organische Kobaltverbindung, die unter den Bedingungen der Reaktion in Radikale zerfällt. Die entstehenden freien Radikale alkylieren nach den folgenden Gleichungen [8]:



Hierauf beruht die Katalysatorwirkung des anhydrierten Kobaltchlorids.

In der zweistufigen Grignard-Reaktion, bei der das Grignard-Reagens im Vorhinein hergestellt wird, verläuft die Kupplung unter Wärmeentwicklung schon bei Zimmertemperatur. In diesem Fall kann man annehmen, daß die Kupplung nach dem Ionen-Mechanismus verläuft, besonders wenn abs. Äther als Lösungsmittel dient.

Tetraphenylzinn wurde von uns in einer zweistufigen Grignard-Reaktion in Chlorbenzol hergestellt, die Kupplung verlief also auch in diesem Falle nach dem Ionen-Mechanismus.

Man kann auch eine Austauschreaktion der organischen Zinnverbindungen vermuten, bei welcher sich je nach dem Molverhältnis des Grignard-Reagens bzw. des anhydr. Zinntetrachlorids die dem statischen Gleichgewicht entsprechenden Mengen der verschiedenen organischen Zinnverbindungen bilden.

Experimenteller Teil

1. Herstellung von Tributylchlorzinn nach der einstufigen Grignard-Reaktion

Ausgangsprodukte:

200 g (2 Mol + 10% Überschuß) Butylchlorid

50 g (2 g Atom) Magnesiumpulver

2 g Jod

10 g Butylbromid (als Katalysator)

130 g ($\frac{1}{2}$ Mol) anhydr. Zinntetrachlorid

400 ml abs. Toluol.

Zur Reaktion benützen wir einen Dreihalskolben, der mit einem Rührer mit Quecksilberschluß, einem Tropftrichter und einem Rückflußkühler versehen ist. Den Tropftrichter und den Kühler schützen wir mit CaCl_2 -Röhren vor Feuchtigkeit.

Zuerst aktivieren wir das Magnesiumpulver mit Jod, indem wir das Metall mit dem Jod unter stetigem Rühren erwärmen, bis ein Teil des Jodes sublimiert. Sodann geben wir das abs. Toluol und das anhydr. Zinntetrachlorid hinzu und verschließen den Kolben schnell mit dem Tropftrichter. Danach erwärmen wir das Reaktorgemisch auf dem Ölbad. Sobald das Bad 120°C erreicht hat, setzen wir zuerst das Butylbromid, dann das Butylchlorid zu. Den Beginn der Reaktion deutet das Verschwinden der Jod-Farbe, das intensive Sieden und das Verdicken des Gemisches an. Das Gemisch wird zur Beendigung der Reaktion noch einige Stunden lang gekocht. Die dickflüssige Masse wird nach dem Erkalten in eine Mischung von 1 Liter cc. Salzsäure mit 1 Liter Wasser gegossen unter gleichzeitigem Kühlen des Gefäßes. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird die Toluol-Schicht abgehoben, neutral gewaschen und das Jod mit einer

Natriumthiosulphat-Lösung entfernt. Die Toluol-Schicht wird mit Calciumchlorid getrocknet und nach dem bei atmosphärischem Druck erfolgenden Eindampfen im Vakuum fraktioniert.

Vorlauf 42 g, Kp. 100—140° C/15 mm

Hauptfraktion 144 g, Kp. 145—147° C/15 mm.

Die Ausbeute des Hauptproduktes beträgt 88,3% auf SnCl_4 und 72,26% auf BuCl berechnet.

2. Herstellung von Triäthylchlorzinn nach der zweistufigen Grignard-Reaktion

Ausgangsprodukte:

59 g ($\frac{1}{2}$ Mol + 10% Überschuß) Äthylbromid

12,5 g ($\frac{1}{2}$ g Atom) Magnesiumpulver

26 g (0,1 Mol) anhydr. Zinntetrachlorid

0,5 g Jod

3 ml abs. Äther

100 ml abs. Xylol.

Auch hier benützen wir den bei der Herstellung des Tributylchlorzinns beschriebenen Apparat. In den Kolben tragen wir das aktivierte Magnesiumpulver, den abs. Äther und das abs. Xylol ein. Das Gemisch wird auf dem Wasserbad erwärmt, und bei 60° C mit dem Eintropfen des Äthylbromids begonnen. Die Bildung des Grignard-Reagens setzt sogleich ein. Nach Beendigung der Zugabe wird das Gemisch noch eine Stunde lang gekocht und nach dem Abkühlen auf ein gekühltes Gemisch aus 80 ml cc. Salzsäure mit 200 ml Wasser gegossen. Die Xylol-Schicht wird abgehoben, gewaschen, und das Jod mit einer Natriumthiosulphat-Lösung entfernt. Die Xylol-Lösung wird mit Calciumchlorid getrocknet, das Xylol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Vorlauf 3 g, Kp.: 140° C.

Hauptfraktion 9,6 g, Kp.: 97° C/13 mm.

Die Ausbeute des Hauptproduktes beträgt 40,31% auf SnCl_4 und 22,9% auf Äthylbromid berechnet.

3. Tetraphenylzinn

Ausgangsprodukte:

37,5 g (1,5 g Atom) Magnesiumpulver

400 g (1,6 Mol + 200 g Lösungsmittel) abs. Chlorbenzol

36 g (0,3 Mol) anhydr. Zinntetrachlorid

10 ml 10% Jod enthaltende Methyljodid-Lösung
2 g Jod
3 ml Tetraäthoxysilan.

Die Apparatur ist die schon bei der Herstellung des Butylchlorzinn beschriebene. Die Ausgangsprodukte tragen wir mit Ausnahme der methyljodidischen Jodlösung und des anhydr. Zinntetrachlorids gleich zu Beginn in den Kolben ein. Das Gemisch wird auf einem Ölbad zum Sieden gebracht und die methyljodidische Jodlösung bei dieser Temperatur eingetropf. Die Reaktion beginnt sofort. Nach der Beendigung des Eintropfens wird das Reaktorgemisch noch eine $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Siedepunkt des Chlorbenzols und danach zwei Stunden lang auf 120°C gehalten. Bei dieser Temperatur wird das in Chlorbenzol gelöste anhydr. Zinntetrachlorid eingetropf, worauf sofort eine heftige Reaktion einsetzt. Die Heizung wird abgeschaltet und das Tempo des Zuließens so gewählt, daß die Reaktionswärme die Temperatur auf 120°C hält. Nach Beendigung der Kupplung wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden lang auf 120°C gehalten. Nach dem Erkalten wird die dicke graue Masse auf ein Gemisch aus 2 Liter cc. Salzsäure mit 2 Liter Wasser gegossen, und das ausfallende rohe Tetraphenylzinn abgesaugt. Die Chlorbenzol-Schicht wird abgehoben, gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und eingeengt. Das auskristallisierende Tetraphenylzinn wird abgesaugt. Die Mutterlauge enthält ein harziges Produkt, das sich nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum fraktionieren läßt und neben den zurückbleibenden Polymerisationsprodukten Triphenylchlorzinn und Diphenyldichlorzinn liefert. Die getrocknete Tetraphenylzinn-Verbindung kann aus Benzol umkristallisiert werden. Man erhält 40 g weiße Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 225°C . Die auf das SnCl_4 berechnete Ausbeute beträgt 26%.

4. Die in den Tabellen I, II und III angeführten Verbindungen wurden nach den hier beschriebenen Verfahren hergestellt. Das verwendete anhydr. Kobaltchlorid wurde im trockenen Salzsäure-Gasstrom bei 200°C getrocknet. In einigen Fällen wurde als Alkylierungsmittel statt Butylchlorid Butylbromid verwendet.

Analyse der Alkyl- und Arylchlorzinn Verbindungen (9)

0,3—0,5 g der Alkyl- bzw. der Arylchlorzinn-Verbindung werden in 20 ml eines azeotropen Dioxan-Wasser-Gemisches gelöst. Die so bereitete Lösung wird mit 20 ml 0,1 n Silbernitratlösung versetzt. Sogleich scheidet Silberchlorid aus. Die Suspension läßt man 10 Minuten lang stehen und gibt 2 ml 2 n Salpetersäure dazu, um die Leitfähigkeit zu verbessern. Der Überschuß der Silbernitratlösung wird nach Verdünnen mit Wasser mit 0,1 n Salzsäure potentiometrisch titriert. 1 ml 0,1 n AgNO_3 -Lösung entspricht 3,5457 mg Chlor.

Die Berechnung der auf das anhydr. Zinntetrachlorid bezogenen Ausbeute

$R_k\text{SnX}_{4-k}$ k = die Zahl der Alkyl- bzw. Arylgruppen
 X = die Halogenatome
 R = Alkyl- bzw. Arylgruppe

Zunächst berechnen wir das durchschnittliche Molekulargewicht (M_x)

$$M_x = kA_R + A_{\text{Sn}} + (4 - k)A_{\text{Cl}}$$

$n_0 = \frac{G_0}{M_{\text{SnCl}_4}}$ A = Radikal- bzw. Atomgewicht
 k = Zahl der Alkyl- bzw. Arylgruppen eines Zinnatoms

$n_x = \frac{g_x}{M_x}$ n_0 = die Molekülzahl des SnCl_4
 G_0 = das Gewicht des SnCl_4 in g
 M_{SnCl_4} = Molargewicht des SnCl_4

n_x = die Molekülzahl des Endproduktes
 g_x = das Gewicht des Endproduktes in g
 M_x = durchschnittliches Molekulargewicht

$$\text{Ausbeute}\% = \frac{n_x}{n_0} \cdot 100.$$

Die Berechnung der auf das Alkyl- bzw. Arylhalogenid bezogenen Ausbeute

$n_0 = \frac{g_0}{M_0}$ M_0 = das Molekulargewicht des Alkylhalogenids
 g_0 = das Gewicht des Alkylhalogenids in g

$n_x = \frac{g_x}{M_x}$ n_0 = die Molekülzahl des Alkylhalogenids
 n_x = die Molekülzahl des Endproduktes
 g_x = das Gewicht des Endproduktes in g
 M_x = Durchschnittliches Molekulargewicht
 k = die Zahl der Alkyl- bzw. Arylgruppen

$$\text{Ausbeute}\% = \frac{k \cdot n_x}{n_0} \cdot 100$$

Herrn Universitätsprofessor, Kossuthpreisträger Dr. J. Proszt sind wir für sein Interesse an der Arbeit zu Dank verpflichtet. Wir danken auch der Technikerin Frau L. Rédey für ihre in der experimentellen Arbeit geleistete sachgemäße Hilfe.

Zusammenfassung

1. Im Laufe der Experimente wurde die Herstellung von Alkylchlorzinn-Verbindungen nach der Grignard-Reaktion in indifferenten Lösungsmitteln (abs. Toluol, abs. Xylol) untersucht.
2. die optimalen Reaktionsbedingungen der Herstellung des Tributylchlorzinn und Triäthylchlorzinn mit guter Ausbeute festgestellt, ferner wurde
3. Tetraphenylzinn im chlorbenzolgigen Medium hergestellt, und schliesslich wurde
4. der Radikal-Mechanismus der indifferenten Lösungsmitteln ablaufenden einstufigen Grignard-Kupplungsreaktion bewiesen.

Literatur

1. LADENBURG, A.: Ber. **3**, 353 (1870)
2. CAHOURS, A.: Ann. **114**, 227 (1960)
3. SMITH, A. C., ROCHOW, E. G.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 103 (1953)
4. KIPPING, F. B.: J. Chem. Soc. 2553 (1912)
5. U. S. P. **2**, 675 398
6. DESSY, R., Handler, G.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 3476 (1957)
7. CALINGAERT, C., SOROS, H., HNIZDA, V.: J. Am. Chem. Soc. **57**, 1107 (1940)
8. NAGY, J.: Periodica Polytechnica Ch. Vol. **2**, 2, 241 (1958)
9. KRAUSE, WEINBERG: Ber. **63**, 381 (1930)

Dr. J. NAGY,
 Frau A. BORBÉLY-KUSZMANN } Budapest XI, Gellért tér 4. Ungarn

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója.

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1962. IV. 16. — Terjedelem: 3,75 (A/5) ív, 17 ábra.

62.55221 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György