

Journal of Organometallic Chemistry, 293 (1985) 191-195
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in the Netherlands

SYNTHESIS OF THE FIRST MONO-*t*-BUTYLTIN ELEMENT COMPOUNDS

D. HÄNSSGEN*, H. PUFF and N. BECKERMANN

University Institute for Inorganic Chemistry, D-5300 Bonn (Federal Republic of Germany)

(Received March 25, 1985)

Summary

t-Butyl-tris(diethylamino)stannane (I) was obtained for the first time by Sn-alkylation of tetrakis(diethylamino)stannane with lithium-*t*-butyl. Alcoholysis of I with *t*-butanol gives the corresponding alkoxystannane $t\text{-BuSn}(\text{O-}t\text{-Bu})_3$ (II). In the reaction of I with chlorotrimethylsilane the trichlorostannane $t\text{-BuSnCl}_3$ (III) is formed. III decomposes rapidly at room temperature yielding tin(II) chloride and *t*-butyl chloride.

Introduction

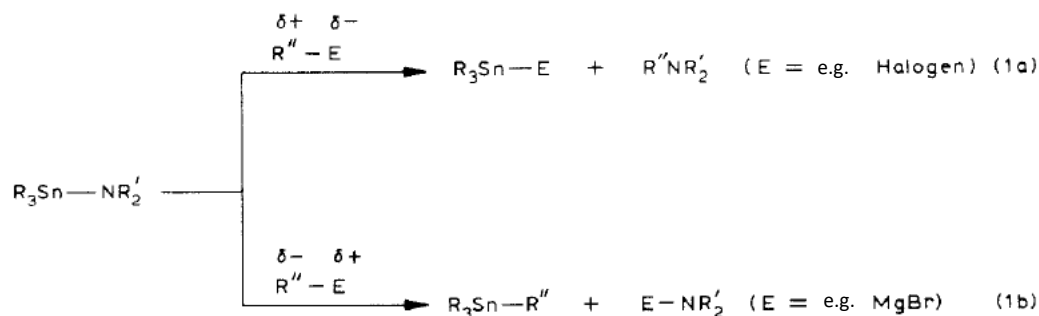
The chemical behavior and structural properties of *t*-butyl-subst. tin-element compounds are distinguished in multiple and characteristic ways from corresponding substitution products with other organyl groups. In the chemistry of tin-nitrogen compounds, this special status is expressed, for example, in the low tendency to condensation of the aminostannane $t\text{-Bu}_3\text{SnNH}_2$ [1] and $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{NH-}t\text{-Bu})_2$ [2] and in the unusual tetracyclic constitutions of cyclostannazanes of the type $t\text{-Bu}_2\text{SnNR}$ [3].

The production of Di-*t*-butyl- and tri-*t*-butyltin element compounds is generally performed by derivatization of the corresponding *t*-butyltin halides. While di-*t*-butyltin dihalide is easily accessible by alkylation of tin tetrahalide by means of the Grignard reaction, the production of tri-*t*-butyltin halides requires more complex, expensive and time-consuming

processing technologies [4]. Finally, neither halides nor other tin-element compounds have so far been produced from the mono-*t*-butylstannanes. This is surprising, because these compounds, on account of their "tri-functionality," would be valuable synthones for the production of bi- or polycyclic tin-element compounds. Consequently we are now reporting on a synthesis principle that makes easy access to this class of substances possible.

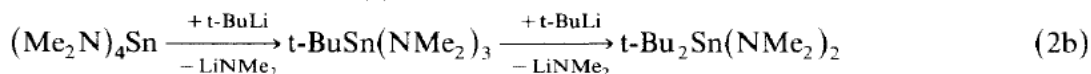
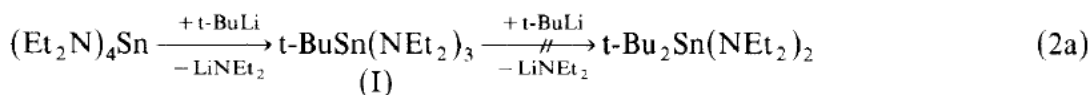
Results and discussion

Aminostannanes react with alkylation agents $R''-E$ by splitting of the Sn-N function. Depending on the direction of the bond polarization of $R''-E$, different substitution products are thereby formed.



Substitutions according to equation 1a were performed with a variety of electrophilic alkylation agents. On the other hand, to our knowledge only one example of a nucleophilic substitution according to equation 1b has so far been described: Bu_3SnMe is formed by the alkylation of Bu_3SnNEt_2 with $MeMgBr$ [5]. We have now found that alkylations of tetraminostannanes $(R_2N)_4Sn$ with lithium alkylene proceed according to equation 1b and can be used for the synthesis of alkylamino stannanes.

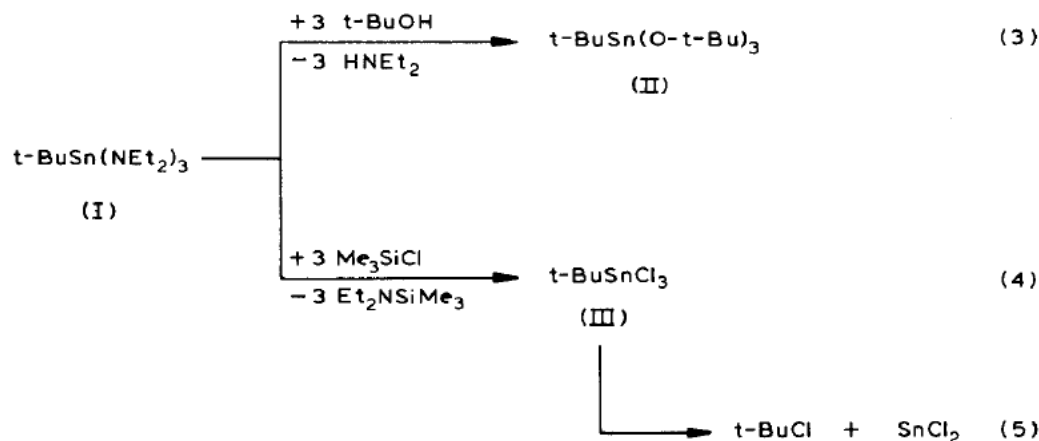
The reaction of $(Et_2N)_4Sn$ with equimolar quantities of lithium-*t*-butyl, by splitting a tin-nitrogen bond according to equation 2a, yields triamino-*t*-butylstannane (I) and lithium diethyl amide. The reaction proceeds practically quantitatively; there are no indications of secondary reactions. Lithium diethyl amide can be separated from the reaction mixture by precipitation with benzene and analytically pure I can be obtained by fractionated distillation of the benzene phase (yield 93%).



The corresponding reaction with $(Me_2N)_4Sn$ and lithium-*t*-butyl follows a different course. Even under carefully controlled reaction conditions, it is not possible here to get a mono-substitution product. Instead, substance mixtures occur which, in addition to the desirable amount of lithium dimethyl amide, principally contain unmodified $(Me_2N)_4Sn$ and the disubstitution product $t-Bu_2Sn(NMe_2)_2$ [3]. If $(Me_2N)_4Sn$ is reacted with two equivalents of lithium-*t*-butyl, as expected according to equation 2b, the principal product obtained is $t-Bu_2Sn(NMe_2)_2$.

Disubstitutions on the dimethyl aminostannane $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Sn}$ are accordingly thermodynamically favored over a mono-substitution. That may also be true for the diethyl amino substitution product $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Sn}$. On account of kinetic inhibition of the reaction, however, here the Sn alkylation remains at the stage of the mono-substitution product I. The cause of this inhibition of the reaction may be the greater space requirement of the $\text{Et}_2\text{-N}$ group in comparison to the Me_2N group: Three $\text{Et}_2\text{-N}$ groups and the (sterically even more exacting) t-butyl group shield the coordination sphere of I so strongly that no two-stage substitutions occur. This interpretation is consistent with the finding that reactions of $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Sn}$ with lithium-t-butyl in excess under moderate conditions always yield only the mono-substitution product I. If the components are heated, the result is product mixtures of undetermined genesis.

The alcoholysis of I with t-butanol, as described by equation 3, results in the "displacement reaction" [6] typical for aminostannanes to trialkoxystannane (II), which, after vacuum distillation, takes the form of a colorless, easily movable liquid (yield 87%). After cryoscopic determinations of relative molar mass, II is present in benzene monomer. The alcoholysis of I with methanol or ethanol, which also proceeds quantitatively, leads to highly viscous oils which it has so far been impossible to purify by distillation or reprecipitation. Viscous consistency and low volatility of the compounds point to molecular associations via penta- and/or hexa-coordination to tin. The trialkoxy-t-butylstannanes are therefore identical to the corresponding n-butyl substitution products $\text{n-BuSn}(\text{OR})_3$, which also have either polymeric ($\text{R} = \text{Me}$ or Et) or monomeric ($\text{R} = \text{t-Bu}$) constitution, depending on the alkoxy group [7].



According to equation 4, I reacts with chlorotrimethylsilane in dichloromethane to t-butyl-trichlorostannane (III), which can be separated from the silyl component by freezing at -78°C (yield 43%). III forms colorless crystals with good solubility in polar and apolar solvents; monomer is present in benzene according to the results of a cryoscopic determination. Notable features of III include the $^1\text{H-C-C-}^{117/119}\text{Sn}$ coupling constants, which in benzene have surprisingly high values at ^3J 211/221 Hz and in pyridine at ^3J 242/254 Hz. The low thermal stability of III is also unusual. The thermal decomposition on chloroalkane and tin(II) chloride [8] occasionally observed with other alkyl-substituted trichlorostannanes at elevated temperatures occurs at significantly lower temperatures here. At 20°C and in benzene solution

($c^{\circ}(\text{III})$ 0.15 M), for example, the half-time of the decomposition reaction according to equation 5 was determined by ^1H -NMR spectroscopy at $t_{1/2}$ 28 h. At this temperature, the pure substance decays completely over the course of a few minutes. The thermolability may be the primary reason why attempts to produce III from tin halides via the Grignard reaction have so far been unsuccessful.

Experimental

Analytical. Microelementary analyses: Microanalytic Laboratory Dr. F. Pascher, Bonn. ^1H -NMR spectra: Varian EM 360, EM 390; Bruker WH 90. IR spectra: Perkin-Elmer 457. Mass spectra (electron impact method): KRATOS MS 30.

Primary materials. ME_3SiCl and $t\text{-BuLi}$ (1.6 M in n -pentane) were commercial products; the amino stannanes $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Sn}$ and $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Sn}$ were produced as described in the scientific literature [9].

t-butyl-tris(diethylamino)stannane (I)

To a solution of 4.08 g (10 mmol) $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Sn}$ in 50 ml diethyl ether, at -78°C under agitation, 6.2 ml of a 1.6 M solution of $t\text{-BuLi}$ was added by drops into n -pentane. It was allowed to come to room temperature and agitated for an additional 2 h. The ether was distilled off and the residue was dissolved in 30 ml benzene. The precipitated LiNEt_2 was filtered out and the benzene phase was fractionated in a vacuum.

Yield 3.68 g (93% theoretical density); viscous, pale yellow oil, boiling point 122°C (2 mbar).

IR (Film, $\bar{\nu}$ from selection): 2958vs, 2920s, 2840s, 1460m, 1440m 1368s, 1282m, 1170vs, 1090w, 1062w, 1000s, 874m, 782m, 570m, 450m. ^1H -NMR ($\delta(\text{ppm})$, C_6D_6): 1.13 (t, 18H, NCCH_3); 3.13 (q, 12H, NCH_2); 1.28 (s, 9H, Sn-t-Bu); $^3J(^1\text{HCN}^{117/119}\text{Sn})$ 91/95 Hz; $^3J(^1\text{HCN}^{117/119}\text{Sn})$ 37.5/39 Hz. MS: Only rearrangement peaks were recorded. Relative molar mass (cryoscopic benzene): 367.

Precip.: C, 48.70; H, 9.90; N, 10.90. $\text{C}_{16}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Sn}$ (392.2) Rep.: C, 49.00; H, 10.02; N, 10.17%.

Tri-t-butoxy-t-butylstannane (II)

To a solution of 3.93 g (10 mmol) I in 20 ml dichloromethane, at 20°C , 2.2 g (30 mmol) t -butanol is added by drops. The solvent is evaporated and the residue heated for 4 h to 90°C . II is obtained as a colorless liquid by vacuum distillation of the residue.

Yield 3.44 g (87% theoretical density); BP 156°C (70 mbar).

IR (Film, $\bar{\nu}$ from selection): 2970vs, 2860s, 1468m, 1458m(sh), 1384m, 1366m(sh), 1360s, 1235m, 1200s, 1180vs, 1160s, 770s, 585m, 465m. ^1H -NMR ($\delta(\text{ppm})$, C_6D_6): 1.25 (s, 9H, Sn-t-Bu); 1.45 (s, 27H, O-t-Bu); $^3J(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 133/139.5 Hz. MS: $m/e = 381$ ($M^+ - \text{CH}_3$, 3.2%). Relative molar mass (cryoscopic benzene): 375.

Precip.: C, 48.28; H, 9.18; Sn, 29.9. $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{Sn}$ (395.2) Rep.: C, 48.63; H, 9.18; Sn, 30.40%.

t-butyl-trichlorostannane (III)

To a solution of 3.93 g (10 mmol) I in 12 ml dichloromethane, 3.24 g (30 mmol) chlorotrimethylsilane is added by drops at -78°C under agitation. The solution is allowed to

come to room temperature for approximately 1 h and then cooled back down to -78°C . III crystallizes in the course of 2 to 3 d in the form of colorless crystals. After separating the original solution by decanting, the crystals are washed twice, each time with 2 ml dichloromethane at -78°C and then dehydrated at 0°C in a vacuum.

Yield 1.21 g (43% theoretical density); FP 41°C decomposition.

IR (CH_2Cl_2 , $\bar{\nu}$ from selection): 2940w, 2860w, 1460m, 1370m, 1147s, 363vs. $^1\text{H-NMR}$ ($\delta(\text{ppm})$, C_6D_6): 0.93 (s, 9H, Sn-t-Bu); $^3J(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 211/221 Hz. MS: Only rearrangement peaks recorded. Relative molar mass (cryoscopic benzene): 293.

Prec.: C, 16.27; H, 2.90; Cl, 35.0. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3\text{Sn}$ (282.2) Rep.: C, 17.03; H, 3.21; Cl, 37.69% (variances from the calculated analysis values that lay outside the margin of error are due to the rapid thermal decomposition of III into t-BuCl and SnCl_2 ; see text).

Acknowledgments

We would like to thank the Chemical Industry Foundation for its research grants.

Literature

- 1 H.-J. Götze, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 104.
- 2 D. Hänssgen, J. Kuna and B. Ross, *J. Organomet. Chem.*, 92 (1975) C49.
- 3 D. Hänssgen & I. Pohl, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 676.
- 4 S.A. Kandil & A.L. Allred, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2987.
- 5 J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) 235.
- 6 J. Lorberth und M.R. Kula, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3444.
- 7 J.D. Kennedy, W. McFarlane, P.J. Smith, R.F.M. White & Les Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1973) 1785.
- 8 W.P. Neumann & G. Burkhardt, *Liebigs Ann. Chem.*, 663 (1963) 11.
- 9 K. Jones & M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. A*, (1965) 1944.

SYNTHESE DER ERSTEN MONO-t-BUTYLZINN-ELEMENTVERBINDUNGEN

D. HÄNSSGEN*, H. PUFF und N. BECKERMANN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität D-5300 Bonn (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. März 1985)

Summary

t-Butyl-tris(diethylamino)stannane (I) was obtained for the first time by Sn-alkylation of tetrakis(diethylamino)stannane with lithium-t-butyl. Alcoholysis of I with t-butanol gives the corresponding alkoxystannane $t\text{-BuSn}(\text{O}-t\text{-Bu})_3$ (II). In the reaction of I with chlorotrimethylsilane the trichlorostannane $t\text{-BuSnCl}_3$ (III) is formed. III decomposes rapidly at room temperature yielding tin(II) chloride and t-butyl chloride.

Zusammenfassung

t-Butyl-tris(diethylamino)stannan wurde erstmals durch Sn-Alkylierung von Tetrakis(diethylamino)stannan mit Lithium-t-butyl erhalten. Die Alkoholyse von I mit t-Butanol führt zum korrespondierenden Alkoxystannan $t\text{-BuSn}(\text{O}-t\text{-Bu})_3$ (II). Mit I und Chlortrimethylsilan entsteht das Trichlorstannan $t\text{-BuSnCl}_3$ (III). III zerfällt bei Raumtemperatur schnell unter Bildung von Zinn(II)-chlorid und t-Butylchlorid.

Einleitung

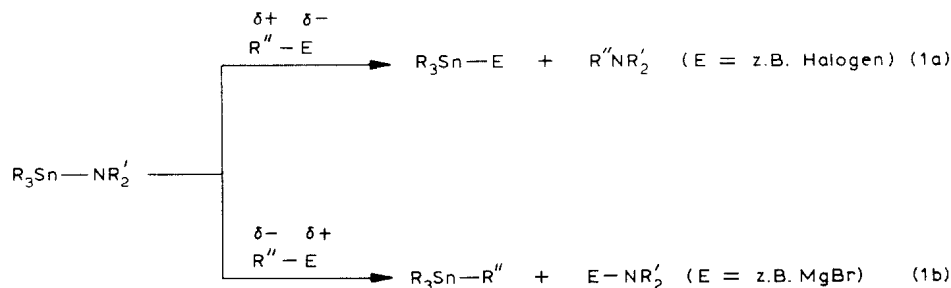
Chemisches Verhalten und Struktureigenschaften t-butyl-subst. Zinn-Elementverbindungen unterscheiden sich vielfach in charakteristischer Weise von entsprechenden Derivaten mit anderen Organyl-Resten. In der Chemie der Zinn-Stickstoffverbindungen äussert sich diese Sonderstellung beispielsweise in der geringen Kondensationstendenz der Aminostannane $t\text{-Bu}_3\text{SnNH}_2$ [1] und $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{NH}-t\text{-Bu})_2$ [2] sowie in den ungewöhnlichen Vierring-Konstitutionen von Cyclostannanen des Typs $t\text{-Bu}_2\text{SnNR}$ [3].

Die Herstellung von Di-t-butyl- und Tri-t-butyl-Zinn-Elementverbindungen erfolgt im Regelfall durch Derivatisierung der entsprechenden t-Butylzinnehalo-genide. Während Di-t-butylzinndihalogenide durch Alkylierung von Zinntetrahalogenid mittels Grignard-Reaktion unschwer zugänglich sind, erfordert die Herstel-

lung von Tri-*t*-butylzinnhalogeniden aufwendigere Arbeitstechniken [4]. Von den Mono-*t*-butylstannanen schliesslich sind bislang weder Halogenide noch andere Zinn-Elementverbindungen hergestellt worden. Dies ist insofern überraschend, da diese Verbindungen aufgrund ihrer "Trifunktionalität" wertvolle Synthone bei der Herstellung bi- oder polycyclischer Zinn-Elementverbindungen wären. Nachfolgend berichten wir nun über ein Syntheseprinzip, das einen einfachen Zugang zu dieser Stoffklasse ermöglicht.

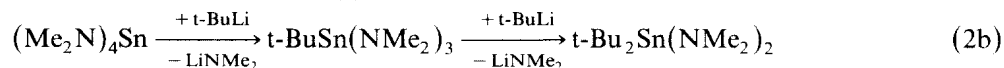
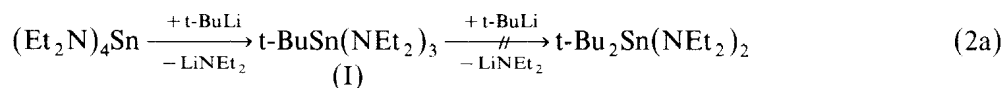
Ergebnisse und Diskussion

Aminostannane reagieren mit Alkylierungsmitteln $R''-E$ unter Spaltung der Sn-N-Funktion. Abhängig von der Richtung der Bindungspolarisierung von $R''-E$ entstehen dabei unterschiedliche Substitutionsprodukte.



Substitutionen nach Gl. 1a wurden mit verschiedenen elektrophilen Alkylierungsmitteln durchgeführt. Dagegen ist unseres Wissens bislang nur ein Beispiel einer nucleophilen Substitution nach Gl. 1b beschrieben worden: Bu_3SnMe entsteht durch Alkylierung von Bu_3SnNEt_2 mit $MeMgBr$ [5]. Wir fanden nun, dass Alkylierungen von Tetraminostannanen $(R_2N)_4Sn$ mit Lithiumalkylen entsprechend Gl. 1b verlaufen und zur Synthese von Alkylaminostannanen genutzt werden können.

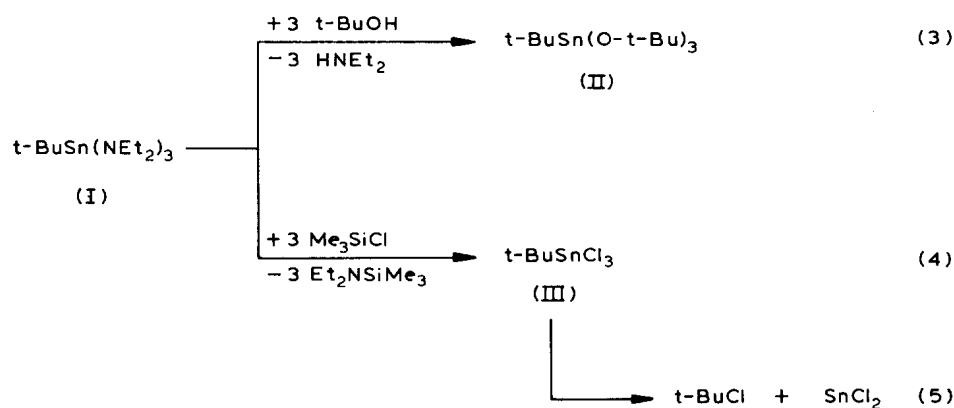
Die Umsetzung von $(Et_2N)_4Sn$ mit äquimolaren Mengen Lithium-*t*-butyl liefert unter Spaltung einer Zinn-Stickstoffbindung nach Gl. 2a das Triamino-*t*-butylstannan (I) und Lithiumdiethylamid. Die Reaktion verläuft praktisch quantitativ. Anzeichen für Nebenreaktionen sind nicht vorhanden. Lithiumdiethylamid kann durch Ausfällen mit Benzen vom Reaktionsgemisch abgetrennt und I durch fraktionierte Destillation der Benzenphase analysenrein erhalten werden (Ausbeute 93%).



Einen andersartigen Verlauf nimmt die entsprechende Reaktion mit $(Me_2N)_4Sn$ und Lithium-*t*-butyl. Selbst unter schonenden Reaktionsbedingungen gelingt es hier nicht, ein Mono-Substitutionsprodukt zu fassen. Stattdessen entstehen Substanzgemische, die neben der zu fordernden Menge Lithiumdimethylamid hauptsächlich noch unverändertes $(Me_2N)_4Sn$ und das Disubstitutionsprodukt $t-Bu_2Sn(NMe_2)_2$ [3] enthalten. Setzt man $(Me_2N)_4Sn$ mit zwei Äquivalenten Lithium-*t*-butyl um, erhält man erwartungsgemäss nach Gl. 2b $t-Bu_2Sn(NMe_2)_2$ als Hauptprodukt.

Disubstitutionen am Dimethylaminostannan $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Sn}$ sind demnach gegenüber einer Monosubstitution thermodynamisch begünstigt. Auch für das Diethylamino-Derivat $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Sn}$ dürfte dies zutreffen. Wegen kinetischer Reaktionshemmung bleibt hier aber die Sn-Alkylierung auf der Stufe des Mono-Substitutionsproduktes I stehen. Ursache dieser Reaktionshemmung dürfte der im Vergleich zur Me_2N -Gruppe grössere Platzbedarf der Et_2N -Gruppe sein: Drei Et_2N -Gruppen und die (sterisch noch anspruchsvollere) *t*-Butyl-Gruppe schirmen die Koordinationssphäre von I so stark ab, dass Zweitsubstitutionen ausbleiben. In Übereinstimmung mit dieser Interpretation steht der Befund, dass auch Umsetzungen von $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Sn}$ mit Lithium-*t*-butyl im Überschuss unter moderaten Bedingungen immer nur das Mono-Substitutionsprodukt I liefern. Erhitzt man die Komponenten, erhält man Produktgemische unbestimmter Genese.

Die Alkoholyse von I mit *t*-Butanol führt nach Gl. 3 in der für Aminostannane typischen "Verdrängungsreaktion" [6] zum Trialkoxystannan (II), das nach Vakuumdestillation als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit anfällt (Ausbeute 87%). Nach kryoskopischen Molmassebestimmungen liegt II in Benzen monomer vor. Die ebenfalls quantitativ verlaufenden Alkoholysen von I mit Methanol oder Ethanol führen zu hochviskosen Ölen, deren Reinigung durch Destillation oder Umfällung bislang noch nicht gelungen ist. Viskose Konsistenz und geringe Flüchtigkeit der Verbindungen weisen auf Molekülassoziationen über Penta- und/oder Hexakoordination am Zinn hin. Die Tri-alkoxy-*t*-butylstannane gleichen damit den entsprechenden *n*-Butyl-Derivaten $n\text{-BuSn}(\text{OR})_3$, welche ebenfalls in Abhängigkeit vom Alkoxy-Rest entweder polymere ($\text{R} = \text{Me}$ oder Et) oder monomere ($\text{R} = t\text{-Bu}$) Konstitution besitzen [7].



Mit Chlortrimethylsilan reagiert I in Dichlormethan nach Gl. 4 zum *t*-Butyl-trichlorstannan (III), das durch Ausfrieren bei -78°C von der Silyl-Komponente getrennt werden kann (Ausbeute 43%). III bildet farblose Kristalle mit guter Löslichkeit in polaren und apolaren Lösungsmitteln; in Benzen liegt es nach den Ergebnissen der Kryoskopie monomer vor. Auffallend bei III sind die $^1\text{H}-\text{C}-^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten, die in Benzen mit ^3J 211/221 Hz und in Pyridin mit ^3J 242/254 Hz erstaunlich grosse Werte besitzen. Ungewöhnlich ist auch die geringe thermische Stabilität von III. Der gelegentlich bei anderen alkyl-subst. Trichlorstannanen bei erhöhter Temperatur beobachtete thermische Zerfall in Chloralkan und Zinn(II)-chlorid [8] setzt hier bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen

ein. Bei 20°C und in Benzen-Lösung ($c^{\circ}_{(\text{III})}$ 0.15 M) wurde z.B. die Halbwertszeit der Zerfallsreaktion nach Gl. 5 ^1H -NMR-spektroskopisch zu $t_{1/2}$ 28 h bestimmt. Die Reinsubstanz zerfällt bei dieser Temperatur bereits im Verlaufe weniger Minuten vollständig. Diese Thermolabilität dürfte der massgebliche Grund sein, dass III bisher nicht aus Zinnhalogeniden via Grignard-Reaktion hergestellt werden konnte.

Experimentelles

Analytisches. Mikroelementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn. ^1H -NMR-Spektren: Varian EM 360, EM 390; Bruker WH 90. IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. Massenspektren (Elektronenstossmethode): KRATOS MS 30.

Ausgangsmaterialien. Me_3SiCl und $t\text{-BuLi}$ (1.6 M in n-Pentan) waren Handelsware; die Aminostannane $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Sn}$ und $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Sn}$ wurden in Anlehnung an die Literatur hergestellt [9].

t-Butyl-tris(diethylamino)stannan (I)

Zu einer Lösung von 4.08 g (10 mmol) $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Sn}$ in 50 ml Diethylether werden bei -78°C unter Rühren 6.2 ml einer 1.6 M Lösung von $t\text{-BuLi}$ in n-Pentan getropft. Man lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt weitere 2 h. Der Ether wird abdestilliert und der verbleibende Rückstand in 30 ml Benzen aufgenommen. Man filtriert vom ausgefallenen LiNEt_2 ab und fraktioniert die Benzenphase im Vakuum.

Ausb. 3.68 g (93% d.Th.); viskoses, blassgelbes Öl, Sdp. 122°C (2 mbar).

IR (Film, $\bar{\nu}$ in Auswahl): 2958vs, 2920s, 2840s, 1460m, 1440m 1368s, 1282m, 1170vs, 1090w, 1062w, 1000s, 874m, 782m, 570m, 450m. ^1H -NMR (δ (ppm), C_6D_6): 1.13 (t, 18H, NCCH_3); 3.13 (q, 12H, NCH_2); 1.28 (s, 9H, Sn-t-Bu); $^3\text{J}(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 91/95 Hz; $^3\text{J}(^1\text{HCN}^{117/119}\text{Sn})$ 37.5/39 Hz. MS: Es werden lediglich rearrangement peaks registriert. Molmasse (kryoskop. Benzen): 367.

Gef.: C, 48.70; H, 9.90; N, 10.90. $\text{C}_{16}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Sn}$ (392.2) ber.: C, 49.00; H, 10.02; N, 10.17%.

Tri-t-butoxy-t-butylstannan (II)

Zu einer Lösung von 3.93 g (10 mmol) I in 20 ml Dichlormethan werden bei 20°C 2.2 g (30 mmol) $t\text{-Butanol}$ getropft. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der verbleibende Rückstand 4 h auf 90°C erhitzt. II wird durch Vakuumdestillation des Rückstandes als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausb. 3.44 g (87% d.Th.); Sdp. 156°C (70 mbar).

IR (Film, $\bar{\nu}$ in Auswahl): 2970vs, 2860s, 1468m, 1458m(sh), 1384m, 1366m(sh), 1360s, 1235m, 1200s, 1180vs, 1160s, 770s, 585m, 465m. ^1H -NMR (δ (ppm), C_6D_6): 1.25 (s, 9H, Sn-t-Bu); 1.45 (s, 27H, O-t-Bu); $^3\text{J}(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 133/139.5 Hz. MS: $m/e = 381$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 3.2%). Molmasse (kryoskop. Benzen): 375.

Gef.: C, 48.28; H, 9.18; Sn, 29.9. $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{Sn}$ (395.2) ber.: C, 48.63; H, 9.18; Sn, 30.40%.

t-Butyl-trichlorstannan (III)

Zu einer Lösung von 3.93 g (10 mmol) I in 12 ml Dichlormethan werden bei -78°C 3.24 g (30 mmol) Chlortrimethylsilan unter Rühren zugetropft. Man lässt

während ca. 1 h auf Raumtemperatur kommen und kühlt erneut auf -78°C . III kristallisiert im Verlaufe von 2 bis 3 d in Form farbloser Kristalle aus. Nach Abtrennen der Mutterlauge durch Dekantieren wäscht man die Kristalle zweimal mit je 2 ml Dichlormethan von -78°C und trocknet anschliessend bei 0°C in Vakuum.

Ausb. 1.21 g (43% d.Th.); Fp. 41°C Zersetzung.

IR (CH_2Cl_2 , $\bar{\nu}$ in Auswahl): 2940w, 2860w, 1460m, 1370m, 1147s, 363vs. $^1\text{H-NMR}$ ($\delta(\text{ppm})$, C_6D_6): 0.93 (s, 9H, Sn-t-Bu); $^3J(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 211/221 Hz. MS: Es werden lediglich rearrangement peaks registriert. Molmasse (kryoskop. Benzen): 293.

Gef.: C, 16.27; H, 2.90; Cl, 35.0. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3\text{Sn}$ (282.2) ber.: C, 17.03; H, 3.21; Cl, 37.69% (über der Fehlergrenze liegende Abweichungen von den berechneten Analysenwerten sind auf den rasch erfolgenden thermischen Zerfall von III in t-BuCl und SnCl_2 zurückzuführen; s.Text).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

Literatur

- 1 H.-J. Götze, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 104.
- 2 D. Hänssgen, J. Kuna and B. Ross, *J. Organomet. Chem.*, 92 (1975) C49.
- 3 D. Hänssgen und I. Pohl, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 676.
- 4 S.A. Kandil und A.L. Allred, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2987.
- 5 J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) 235.
- 6 J. Lorberth und M.R. Kula, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3444.
- 7 J.D. Kennedy, W. McFarlane, P.J. Smith, R.F.M. White und Les Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1973) 1785.
- 8 W.P. Neumann und G. Burkhardt, *Liebigs Ann. Chem.*, 663 (1963) 11.
- 9 K. Jones und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. A*, (1965) 1944.

CERTIFICATION

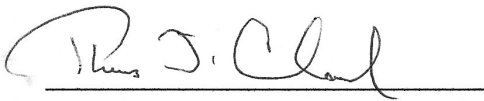
I, Thomas J. Clark, hereby declare:

That I am an experienced professional translator of the German and English languages. The attached German into English document has been translated by me and to the best of my knowledge, ability and belief is a true and accurate translation of the document "Synthesis of the First Mono-t-Butyltin Element Compounds."

I declare that all statements made above of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true. I have been warned and understand that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under § 1001 of Title 18 of the United States Code.

I declare under penalty of perjury that the foregoing is true and correct.

Executed on November 15, 2024 in the County of Allegheny, Pennsylvania.



Thomas J. Clark

Commonwealth of Pennsylvania

County of Allegheny

Commonwealth of Pennsylvania
County of Allegheny

Subscribed and sworn to me this 15 day
of Nov, 2024


Notary Public

Commonwealth of Pennsylvania - Notary Seal
HOLLY L GIERL - Notary Public
Allegheny County
My Commission Expires September 10, 2028
Commission Number 1452789

ISSN 0022-328X

Journal of Organo metallic Chemistry



September 24th, 1985 - Vol. 293, No. 2
Published weekly

ELSEVIER
SEQUOIA S.A.
LAUSANNE

The publisher does not levy page charges and supplies fifty free reprints of each paper.
Additional copies can be ordered if required.

Customers in the U.S.A. and Canada wishing information on this and other Elsevier journals, please contact Journal Information Center, Elsevier Science Publishing Company Inc., 52 Vanderbilt Avenue, New York, NY 10017. Tel.: (212) 916-1250.

This journal is cited by the following Abstracting/Indexing Services:

Automatic Subject Citation Alert
Chemical Abstracts
Chemischer Informationsdienst
Current Abstracts of Chemistry and Index Chemicus
Current Contents, Physical, Chemical & Earth Sciences
Pascal (Centre de Documentation, Scientifique et Technique)
Science Citation Index

JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY

Vol. 293, No. 2

September 24th, 1985

CONTENTS

Regular papers

Ion-pairing effects on ^1H NMR chemical shifts of cyclic conjugated carbanions by H. Vogler (Heidelberg) (Rec'd March 21st, 1985)	131
Synthesis with organoboranes. I. Synthesis of allylic diethylboranes and <i>B</i> -allylic borinanes via metalation of olefins. Contrathermodynamic isomerization of olefins by M. Zaidlewicz (Torun) (Rec'd April 23rd, 1985)	139
Coordinative interactions in chelated complexes of silicon. XII. Mapping the expansion of coordination of silicon from 4 to 5. Crystal structure of 1,2,3,4-tetrahydro-1-trimethylsilyl-1,10-phenanthroline by G. Klebe (Frankfurt am Main) (Rec'd March 22nd, 1985)	147
Cyclische Diazastannylene. XXII. Zur Umsetzung eines Bis(amino)stannylens mit Organylphosphanen, -methylen-phosphoranen, -phosphan-iminen, -oxiden und -sulfiden von M. Veith und V. Huch (Saarbrücken) (Eing. den 18. Juni 1985)	161
Synthesis and thermal reactions of 3-trimethylsilyl-1-pyrazoline by R.T. Conlin and Y.-W. Kwak (Denton, TX) (Rec'd March 26th, 1985)	177
The crystal structure of 1-phenylcarbasilatrane by P. Hencsei, I. Kovács and L. Párkányi (Budapest) (Rec'd April 29th, 1985)	185
Synthese der ersten Mono- <i>t</i> -butylzinn-Elementverbindungen von D. Hänssgen, H. Puff und N. Beckermann (Bonn) (Eing. den 25. März 1985)	191
Synthesis of 1,1'-di- <i>t</i> -butylstannocene and its reaction with trifluoroborane. The crystal and molecular structure of $\eta^5\text{-(CH}_3)_3\text{CC}_3\text{H}_4\text{Sn}^+\text{BF}_4^-$ by R. Hani and R.A. Geanangel (Houston, TX) (Rec'd March 13th, 1985)	197
The crystal structure of triphenylallyltin by P. Ganis (Napoli), D. Furlani, D. Marton, G. Tagliavini and G. Valle (Padova) (Rec'd March 25th, 1985)	207
Ueber niederkoordinierte Phosphorverbindungen. XXXX. 2,4,6-Tri- <i>t</i> -butylphenylmethylenephosphan, ein vielseitiger Ligand in Ubergangsmetall-Komplexen von R. Appel, C. Casser und F. Knoch (Bonn) (Eing. den 4. April 1985)	213
The crystal and molecular structure of acetato(2-phenylazophenyl- <i>C,N'</i>)tellurium(II) and (2-phenylazophenyl- <i>C,N'</i>)thiocyanatotellurium(II) by M.A.K. Ahmed, W.R. McWhinnie and T.A. Hamor (Birmingham) (Rec'd April 4th, 1985)	219
Photochemische Reaktionen von Ubergangsmetall-Olefin-Komplexen. XI. [4 + 6]-Cycloaddition von Tricyclo[6.3.0.0 ^{2,7}]undeca-3,5-dien an Tricarbonyl- η^6 -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) von S. Özkar (Ankara) und C.G. Kreiter (Kaiserslautern) (Eing. den 27. März 1985)	229
The prediction of nucleophilic attacking sites via determinants of 'active' frontier and near-frontier orbitals by D.A. Brown, N.J. Fitzpatrick and M.A. McGinn (Dublin) (Rec'd March 25th, 1985)	235
Aryl- and acetylene-nickel(I) complexes by E. Hernandez, I. Saez and P. Royo (Alcalá de Henares) (Rec'd April 29th, 1985)	249
The crystal and molecular structure of tetrabutylammonium tetraphenylaurate(III) by A.J. Markwell (London) (Rec'd November 23rd, 1984)	257
Author index	264

Journal of Organometallic Chemistry, 293 (1985) 191–195
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

SYNTHESE DER ERSTEN MONO-*t*-BUTYLZINN-ELEMENTVERBINDUNGEN

D. HÄNSSGEN*, H. PUFF und N. BECKERMANN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität D-5300 Bonn (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. März 1985)

Summary

t-Butyl-tris(diethylamino)stannane (I) was obtained for the first time by Sn-alkylation of tetrakis(diethylamino)stannane with lithium-*t*-butyl. Alcoholysis of I with *t*-butanol gives the corresponding alkoxystannane $t\text{-BuSn}(\text{O-}t\text{-Bu})_3$ (II). In the reaction of I with chlorotrimethylsilane the trichlorostannane $t\text{-BuSnCl}_3$ (III) is formed. III decomposes rapidly at room temperature yielding tin(II) chloride and *t*-butyl chloride.

Zusammenfassung

t-Butyl-tris(diethylamino)stannan wurde erstmals durch Sn-Alkylierung von Tetrakis(diethylamino)stannan mit Lithium-*t*-butyl erhalten. Die Alkohololyse von I mit *t*-Butanol führt zum korrespondierenden Alkoxystannan $t\text{-BuSn}(\text{O-}t\text{-Bu})_3$ (II). Mit I und Chlortrimethylsilan entsteht das Trichlorstannan $t\text{-BuSnCl}_3$ (III). III zerfällt bei Raumtemperatur schnell unter Bildung von Zinn(II)-chlorid und *t*-Butylchlorid.

Einleitung

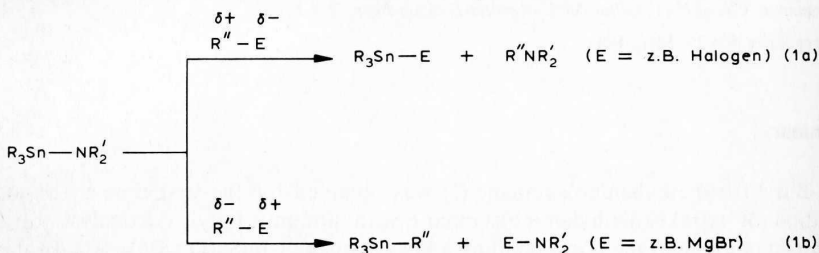
Chemisches Verhalten und Struktureigenschaften *t*-butyl-subst. Zinn-Elementverbindungen unterscheiden sich vielfach in charakteristischer Weise von entsprechenden Derivaten mit anderen Organyl-Resten. In der Chemie der Zinn-Stickstoffverbindungen äussert sich diese Sonderstellung beispielsweise in der geringen Kondensationstendenz der Aminostannane $t\text{-Bu}_3\text{SnNH}_2$ [1] und $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{NH-}t\text{-Bu})_2$ [2] sowie in den ungewöhnlichen Vierring-Konstitutionen von Cyclostannanen des Typs $t\text{-Bu}_2\text{SnNR}$ [3].

Die Herstellung von Di-*t*-butyl- und Tri-*t*-butyl-Zinn-Elementverbindungen erfolgt im Regelfall durch Derivatisierung der entsprechenden *t*-Butylzinnhalogenide. Während Di-*t*-butylzinn-dihalogenide durch Alkylierung von Zinntetrahalogenid mittels Grignard-Reaktion unschwer zugänglich sind, erfordert die Herstel-

lung von Tri-*t*-butylzinnhalogeniden aufwendigere Arbeitstechniken [4]. Von den Mono-*t*-butylstannanen schliesslich sind bislang weder Halogenide noch andere Zinn-Elementverbindungen hergestellt worden. Dies ist insofern überraschend, da diese Verbindungen aufgrund ihrer "Trifunktionalität" wertvolle Synthone bei der Herstellung bi- oder polycyclischer Zinn-Elementverbindungen wären. Nachfolgend berichten wir nun über ein Syntheseprinzip, das einen einfachen Zugang zu dieser Stoffklasse ermöglicht.

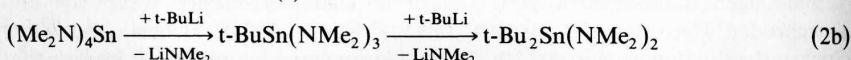
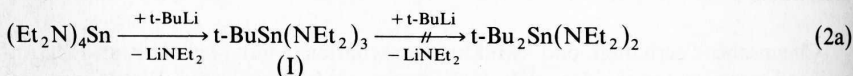
Ergebnisse und Diskussion

Aminostannane reagieren mit Alkylierungsmitteln $R''-E$ unter Spaltung der Sn-N-Funktion. Abhängig von der Richtung der Bindungspolarisierung von $R''-E$ entstehen dabei unterschiedliche Substitutionsprodukte.



Substitutionen nach Gl. 1a wurden mit verschiedenen elektrophilen Alkylierungsmitteln durchgeführt. Dagegen ist unseres Wissens bislang nur ein Beispiel einer nucleophilen Substitution nach Gl. 1b beschrieben worden: Bu_3SnMe entsteht durch Alkylierung von Bu_3SnNEt_2 mit $MeMgBr$ [5]. Wir fanden nun, dass Alkylierungen von Tetraminostannanen $(R_2N)_4Sn$ mit Lithiumalkylen entsprechend Gl. 1b verlaufen und zur Synthese von Alkylaminostannanen genutzt werden können.

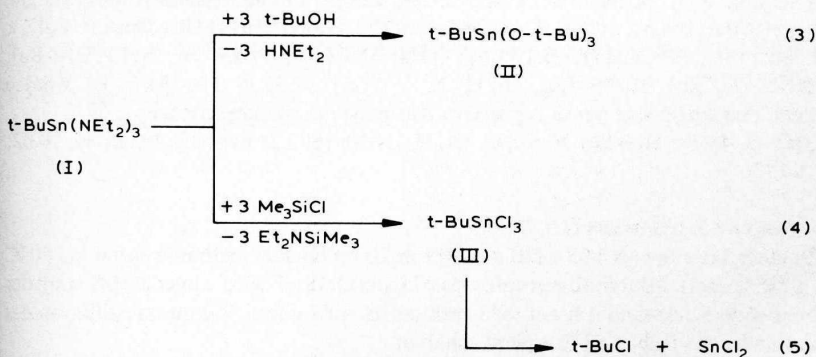
Die Umsetzung von $(Et_2N)_4Sn$ mit äquimolaren Mengen Lithium-*t*-butyl liefert unter Spaltung einer Zinn-Stickstoffbindung nach Gl. 2a das Triamino-*t*-butylstannan (I) und Lithiumdiethylamid. Die Reaktion verläuft praktisch quantitativ. Anzeichen für Nebenreaktionen sind nicht vorhanden. Lithiumdiethylamid kann durch Ausfällen mit Benzen vom Reaktionsgemisch abgetrennt und I durch fraktionierte Destillation der Benzenphase analysenrein erhalten werden (Ausbeute 93%).



Einen andersartigen Verlauf nimmt die entsprechende Reaktion mit $(Me_2N)_4Sn$ und Lithium-*t*-butyl. Selbst unter schonenden Reaktionsbedingungen gelingt es hier nicht, ein Mono-Substitutionsprodukt zu fassen. Stattdessen entstehen Substanzgemische, die neben der zu fordernden Menge Lithiumdimethylamid hauptsächlich noch unverändertes $(Me_2N)_4Sn$ und das Disubstitutionsprodukt $t-Bu_2Sn(NMe_2)_2$ [3] enthalten. Setzt man $(Me_2N)_4Sn$ mit zwei Äquivalenten Lithium-*t*-butyl um, erhält man erwartungsgemäss nach Gl. 2b $t-Bu_2Sn(NMe_2)_2$ als Hauptprodukt.

Disubstitutionen am Dimethylaminostannan $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Sn}$ sind demnach gegenüber einer Monosubstitution thermodynamisch begünstigt. Auch für das Diethylamino-Derivat $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Sn}$ dürfte dies zutreffen. Wegen kinetischer Reaktionshemmung bleibt hier aber die Sn-Alkylierung auf der Stufe des Mono-Substitutionsproduktes I stehen. Ursache dieser Reaktionshemmung dürfte der im Vergleich zur Me_2N -Gruppe größere Platzbedarf der Et_2N -Gruppe sein: Drei Et_2N -Gruppen und die (sterisch noch anspruchsvollere) t-Butyl-Gruppe schirmen die Koordinationssphäre von I so stark ab, dass Zweitsubstitutionen ausbleiben. In Übereinstimmung mit dieser Interpretation steht der Befund, dass auch Umsetzungen von $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Sn}$ mit Lithium-t-butyl im Überschuss unter moderaten Bedingungen immer nur das Mono-Substitutionsprodukt I liefern. Erhitzt man die Komponenten, erhält man Produktgemische unbestimmter Genese.

Die Alkohololyse von I mit t-Butanol führt nach Gl. 3 in der für Aminostannane typischen "Verdrängungsreaktion" [6] zum Trialkoxystannan (II), das nach Vakuumdestillation als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit anfällt (Ausbeute 87%). Nach kryoskopischen Molmassebestimmungen liegt II in Benzen monomer vor. Die ebenfalls quantitativ verlaufenden Alkoholysen von I mit Methanol oder Ethanol führen zu hochviskosen Ölen, deren Reinigung durch Destillation oder Umfällung bislang noch nicht gelungen ist. Viskose Konsistenz und geringe Flüchtigkeit der Verbindungen weisen auf Molekülassoziationen über Penta- und/oder Hexa-koordination am Zinn hin. Die Tri-alkoxy-t-butylstannane gleichen damit den entsprechenden n-Butyl-Derivaten $\text{n-BuSn}(\text{OR})_3$, welche ebenfalls in Abhängigkeit vom Alkoxy-Rest entweder polymere ($\text{R} = \text{Me}$ oder Et) oder monomere ($\text{R} = \text{t-Bu}$) Konstitution besitzen [7].



Mit Chlortrimethylsilan reagiert I in Dichlormethan nach Gl. 4 zum t-Butyl-trichlorstannan (III), das durch Ausfrieren bei -78°C von der Silyl-Komponente getrennt werden kann (Ausbeute 43%). III bildet farblose Kristalle mit guter Löslichkeit in polaren und apolaren Lösungsmitteln; in Benzen liegt es nach den Ergebnissen der Kryoskopie monomer vor. Auffallend bei III sind die $^1\text{H-C-C-}^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten, die in Benzen mit ^3J 211/221 Hz und in Pyridin mit ^3J 242/254 Hz erstaunlich grosse Werte besitzen. Ungewöhnlich ist auch die geringe thermische Stabilität von III. Der gelegentlich bei anderen alkyl-subst. Trichlorstannanen bei erhöhter Temperatur beobachtete thermische Zerfall in Chloralkan und Zinn(II)-chlorid [8] setzt hier bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen

ein. Bei 20°C und in Benzen-Lösung ($c^{(III)}$ 0.15 M) wurde z.B. die Halbwertszeit der Zerfallsreaktion nach Gl. 5 ^1H -NMR-spektroskopisch zu $t_{1/2}$ 28 h bestimmt. Die Reinsubstanz zerfällt bei dieser Temperatur bereits im Verlaufe weniger Minuten vollständig. Diese Thermolabilität dürfte der massgebliche Grund sein, dass III bisher nicht aus Zinnhalogeniden via Grignard-Reaktion hergestellt werden konnte.

Experimentelles

Analytisches. Mikroelementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn. ^1H -NMR-Spektren: Varian EM 360, EM 390; Bruker WH 90. IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. Massenspektren (Elektronenstossmethode): KRATOS MS 30.

Ausgangsmaterialien. Me_3SiCl und $t\text{-BuLi}$ (1.6 M in n-Pentan) waren Handelsware; die Aminostannane $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Sn}$ und $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Sn}$ wurden in Anlehnung an die Literatur hergestellt [9].

t-Butyl-tris(diethylamino)stannan (I)

Zu einer Lösung von 4.08 g (10 mmol) $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Sn}$ in 50 ml Diethylether werden bei -78°C unter Rühren 6.2 ml einer 1.6 M Lösung von $t\text{-BuLi}$ in n-Pentan getropft. Man lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt weitere 2 h. Der Ether wird abdestilliert und der verbleibende Rückstand in 30 ml Benzen aufgenommen. Man filtriert vom ausgefallenen LiNEt_2 ab und fraktioniert die Benzenphase im Vakuum.

Ausb. 3.68 g (93% d.Th.); viskoses, blassgelbes Öl, Sdp. 122°C (2 mbar).

IR (Film, $\bar{\nu}$ in Auswahl): 2958vs, 2920s, 2840s, 1460m, 1440m 1368s, 1282m, 1170vs, 1090w, 1062w, 1000s, 874m, 782m, 570m, 450m. ^1H -NMR (δ (ppm), C_6D_6): 1.13 (t, 18H, NCCH_3); 3.13 (q, 12H, NCH_2); 1.28 (s, 9H, Sn-t-Bu); $^3\text{J}(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 91/95 Hz; $^3\text{J}(^1\text{HCN}^{117/119}\text{Sn})$ 37.5/39 Hz. MS: Es werden lediglich rearrangement peaks registriert. Molmasse (kryoskop. Benzen): 367.

Gef.: C, 48.70; H, 9.90; N, 10.90. $\text{C}_{16}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Sn}$ (392.2) ber.: C, 49.00; H, 10.02; N, 10.17%.

Tri-t-butoxy-t-butylstannan (II)

Zu einer Lösung von 3.93 g (10 mmol) I in 20 ml Dichlormethan werden bei 20°C 2.2 g (30 mmol) t -Butanol getropft. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der verbleibende Rückstand 4 h auf 90°C erhitzt. II wird durch Vakuumdestillation des Rückstandes als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausb. 3.44 g (87% d.Th.); Sdp. 156°C (70 mbar).

IR (Film, $\bar{\nu}$ in Auswahl): 2970vs, 2860s, 1468m, 1458m(sh), 1384m, 1366m(sh), 1360s, 1235m, 1200s, 1180vs, 1160s, 770s, 585m, 465m. ^1H -NMR (δ (ppm), C_6D_6): 1.25 (s, 9H, Sn-t-Bu); 1.45 (s, 27H, O-t-Bu); $^3\text{J}(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 133/139.5 Hz. MS: $m/e = 381$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 3.2%). Molmasse (kryoskop. Benzen): 375.

Gef.: C, 48.28; H, 9.18; Sn, 29.9. $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{Sn}$ (395.2) ber.: C, 48.63; H, 9.18; Sn, 30.40%.

t-Butyl-trichlorstannan (III)

Zu einer Lösung von 3.93 g (10 mmol) I in 12 ml Dichlormethan werden bei -78°C 3.24 g (30 mmol) Chlortrimethylsilan unter Rühren zugetropft. Man lässt

während ca. 1 h auf Raumtemperatur kommen und kühlt erneut auf -78°C . III kristallisiert im Verlaufe von 2 bis 3 d in Form farbloser Kristalle aus. Nach Abtrennen der Mutterlauge durch Dekantieren wäscht man die Kristalle zweimal mit je 2 ml Dichlormethan von -78°C und trocknet anschliessend bei 0°C in Vakuum.

Ausb. 1.21 g (43% d.Th.); Fp. 41°C Zersetzung.

IR (CH_2Cl_2 , $\bar{\nu}$ in Auswahl): 2940w, 2860w, 1460m, 1370m, 1147s, 363vs. ^1H -NMR ($\delta(\text{ppm})$, C_6D_6): 0.93 (s, 9H, Sn-t-Bu); $^3\text{J}(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ 211/221 Hz. MS: Es werden lediglich rearrangement peaks registriert. Molmasse (kryoskop. Benzen): 293.

Gef.: C, 16.27; H, 2.90; Cl, 35.0. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3\text{Sn}$ (282.2) ber.: C, 17.03; H, 3.21; Cl, 37.69% (über der Fehlergrenze liegende Abweichungen von den berechneten Analysenwerten sind auf den rasch erfolgenden thermischen Zerfall von III in t-BuCl und SnCl_2 zurückzuführen; s.Text).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

Literatur

- 1 H.-J. Götze, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 104.
- 2 D. Hänssgen, J. Kuna and B. Ross, *J. Organomet. Chem.*, 92 (1975) C49.
- 3 D. Hänssgen und I. Pohl, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 676.
- 4 S.A. Kandil und A.L. Allred, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2987.
- 5 J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) 235.
- 6 J. Lorberth und M.R. Kula, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3444.
- 7 J.D. Kennedy, W. McFarlane, P.J. Smith, R.F.M. White und Les Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1973) 1785.
- 8 W.P. Neumann und G. Burkhardt, *Liebigs Ann. Chem.*, 663 (1963) 11.
- 9 K. Jones und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. A*, (1965) 1944.