

OBERFLÄCHENAKTIVE ORGANOZINNVERBINDUNGEN

HERBERT SCHUMANN* und BERND PACHALY

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. Februar 1982)

Summary

Surface active organotin compounds are prepared by the reaction of organotin chlorides with $\text{NaSCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, by hydrostannylation of trimethoxyvinylsilane with dibutyltin dihydride or dibutyltin chlorohydride, or by the reaction of triphenyltin lithium with $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ or triethoxyvinylsilane. Another method is the reaction of SnCl_2 with acrylic acid and HCl and subsequent reaction with the organic group and also copolymerization of styryltin compounds with triethoxyvinylsilane.

Zusammenfassung

Oberflächenaktive Organozinnverbindungen werden durch Reaktion von Organozinnchloriden mit Natrium(β -triethoxysilyl)ethylmercaptan, durch Hydrostannierung von Trimethoxyvinylsilan mit Dibutylzinndihydrid oder durch Umsetzung von Triphenylzinn-lithium mit 3-Chloropropyltrimethoxysilan oder Triethoxyvinylsilan gewonnen. Ein weiterer Weg besteht in der Umsetzung von SnCl_2 mit Acrylsäure und Chlorwasserstoff, und anschliessender Organylierung sowie in der Copolymerisation von Styrylzinnverbindungen mit Triethoxyvinylsilan.

Einführung

Metallorganische Verbindungen der Hauptgruppenelemente finden in den letzten Jahren wegen ihrer Stabilität und der Variationsbreite ihrer unterschiedlichen Derivate ein immer stärkeres Interesse als Hilfsstoffe für verschiedene moderne Technologien. So dienen Organosilicium-Phosphor-Verbindungen zur Bindung von Übergangsmetallkatalysatoren an Trägermaterialien [1]; Organozinnverbindungen [2,3] und Indiumorganyle [4] werden zur Erzeugung leitender Schichten auf Glasoberflächen herangezogen, und Organosiliciumverbindungen [5] sowie verschiedene Chromkomplexe [6] finden Verwendung als

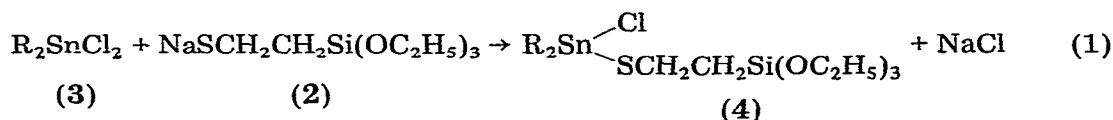
Hilfsmittel zur Orientierung von Flüssigkristallen in elektrooptischen Anzeigen.

Organozinnverbindungen zeichnen sich innerhalb der metallorganischen Verbindungen durch besondere Stabilität aus. Funktionell substituierte Zinnorganyle sollten deshalb als Bindeglied zwischen der Oberfläche von inerten Festkörpern und reaktiven Zentren in Hybridkatalysatoren und trägerfixierten Reagentien hervorragend geeignet sein.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an Reagentien auf anorganischen Trägermaterialien synthetisierten wir über entsprechende Triphenylzinnverbindungen Organozinnhalogenide, die zum einen an einem organischen Rest eine oberflächenaktive Trialkoxysilylgruppe tragen, und die zum anderen über die reaktive Zinn—Chlor-Bindung ein Ausgangsmaterial zur Gewinnung von oberflächenfixierten Organozinnhydriden darstellen, die in der organischen Synthese eingesetzt werden [7].

Darstellung und Eigenschaften

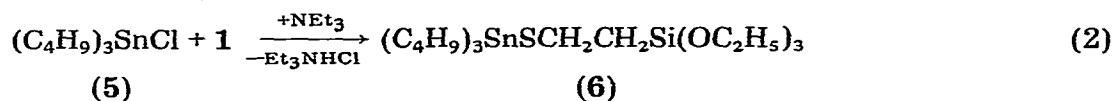
Natrium metalliert β -Mercaptoethyl-triethoxysilan (1) in Toluol rasch und quantitativ unter Bildung des entsprechenden Natriumthiolates (2), welches in siedendem Toluol mit äquimolaren Mengen Dibutylzinndichlorid (3a) und Diphenylzinndichlorid (3b) unter Bildung von Dibutyl[β -triethoxysilyl]ethylsulfido]-zinnchlorid (4a) bzw. des entsprechenden Diphenylzinnderivates (4b) reagiert:



(R = C₄H₉ (3a, 4a), R = C₆H₅ (3b, 4b))

Die leicht viskosen, farblosen Flüssigkeiten lösen sich in den gängigen organischen Lösungsmitteln. Sie zeigen keine Empfindlichkeit gegenüber Wasser und Luftsauerstoff, lassen sich jedoch nur schwer bei der Destillation von allen Verunreinigungen trennen, wie die Elementaranalysen zeigen. Zusammensetzung und Struktur werden jedoch durch die ¹H-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-Kernresonanzspektren (Tabelle 1) klar belegt. 4a und 4b werden beim Versuch der Umwandlung in die entsprechenden Hydride durch Lithiumaluminiumhydrid oder Natriumborhydrid an der Zinn—Schwefel-Bindung gespalten.

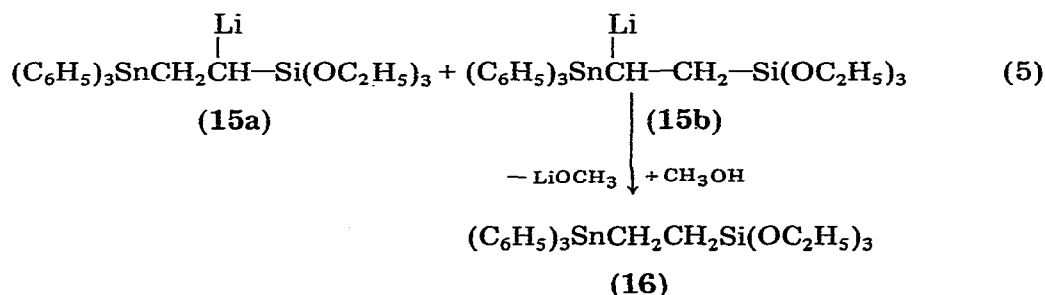
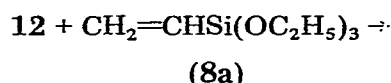
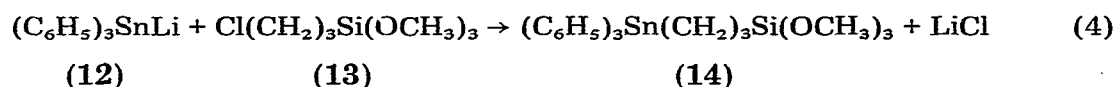
Ein gleiches Verhalten zeigt auch das aus Tributylzinnschlorid (5) und 1 in Gegenwart von Triethylamin in 50% Ausbeute erhaltene farblose, viskose Tributylstannyl- β -(triethoxysilyl)ethylsulfid (6):



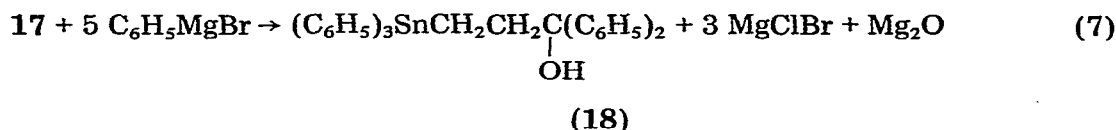
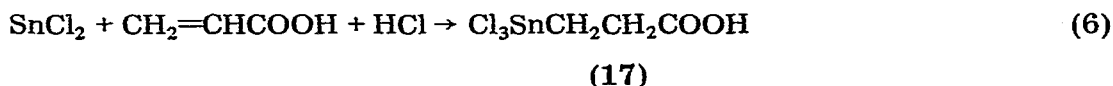
Zur Darstellung von oberflächenaktiven Organozinnhalogeniden, die hydrierbar sind, ohne dass dabei die Bindung zwischen dem siloxygruppenhaltigen Substituenten und dem Zinnatom gespalten wird, eignet sich die Hydrostannierung von Trimethoxyvinylsilan (8) mit Diorganozinnchloridhydriden. So reagiert das aus einem 1/1-Gemisch von Dibutylzinndihydrid (10) und 3a nach einstündigem

Das Isomerengemisch **11a**, **11b** entsteht laut IR-Spektrum quantitativ. Während die $\nu(\text{C}=\text{C})$ des Olefins nach 24 h bei 60°C vollständig verschwunden ist, erscheint eine neue $\nu(\text{Sn}-\text{H})$ für das Gemisch der beiden Isomeren bei 1795 cm^{-1} . Dieses Gemisch reagiert in Ether mit getrocknetem Al_2O_3 oder Silicagel unter Abspaltung von Methanol. Es wird dabei ein aktives trägerfixiertes Hydrierungsmittel gebildet [7].

Triphenylzinn-lithium (**12**) reagiert in Tetrahydrofuran mit 3-Chloropropyltrimethoxysilan (**13**) beim Kochen am Rückfluss unter Bildung von Triphenyl- γ -(trimethoxysilyl)propylstannan (**14**), mit Triethoxyvinylsilan (**8a**) wird unter gleichen Bedingungen primär ein Isomerengemisch **15a** und **15b** gebildet, welches von Methanol quantitativ zu Triphenyl- β -(triethoxysilyl)ethylstannan (**16**) solvolysiert wird. Beide Verbindungen werden als farblose Feststoffe in ca. 40% Ausbeute isoliert:



Eine weitere oberflächenaktive Triphenylzinnverbindung erhielten wir ausgehend von SnCl_2 . Dieses addiert Chlorwasserstoff und Acrylsäure unter Bildung von β -Carboxyethylzinntrichlorid (**17**). Das in Form des Etherats in 72% Ausbeute kristallisierende **17** [9] lässt sich mit Phenylmagnesiumbromid in Ether sowohl am Zinn als auch an der Carboxylgruppe grignardieren unter Bildung von 1,1-Diphenyl-3-(triphenylstannyl)propan-1-ol (**18**). Anschliessendes Erhitzen mit Kieselsäureethylester liefert unter Umesterung und Ethanol-Abspaltung 1,1-Diphenyl-3-(triphenylstannyl)propoxytriethoxysilan (**19**) als gelbes Öl in 80% Ausbeute:



schen Verschiebungen bezogen auf $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ (Bruker SXP 4-100 Fourier Transform-Impuls-Spektrometer, 33.55 MHz) sind in Tabelle 1 angegeben.

Experimentelles

Alle Operationen wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Wasser in getrockneten Apparaturen und unter Verwendung absolutierter Lösungsmittel durchgeführt.

Dibutyl[β -(triethoxysilyl)ethylsulfido]-zinnchlorid (4a)

In einem 100 ml Dreihalskolben werden 1.15 g (50 mmol) Natrium in 25 ml Toluol suspendiert. Anschliessend werden 11.2 g (50 mmol) β -Mercaptoethyltriethoxysilan (**1**) zugetropft, wobei die Temperatur über 85°C gehalten wird, um die Suspension nicht zu zerstören. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wird die Thiolat-Lösung (**2**) in einen Tropftrichter überführt und anschliessend in eine Lösung von 15.2 g (50 mmol) Dibutylzinndichlorid (**3a**) in 50 ml siedendem Toluol getropft. Nach 24 h Kochen am Rückfluss wird das ausgefallene NaCl durch Ausschütteln mit Wasser, Aufnehmen des gebildeten **4a** in 100 ml Ether und Separierung der beiden Schichten getrennt. Nach Trocknen der etherischen Phase mit Na_2SO_4 wird im Vacuum fraktioniert destilliert. Ausbeute: 17.2 g (70% d.Th.) **4a**. Siedepunkt: 185–198°C/13 Torr. Analyse: Gef.: C, 40.4; H, 4.7; $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{ClO}_3\text{SSiSn}$, ber.: C, 39.08; H, 7.58%. IR-Spektrum in Nujol (in cm^{-1}): 335m ($\nu(\text{SnCl})$), 465st, 690st, 725st, 770br, 860s, 995m, 1005ss, 1025ss, 1075sst, 1095st, 1165m, 1245 Sch, 1265m, 1285s, 1382s, 1405ss, 1455m, 1488m, 1595s, 2910sst, 2940 sst, 3010 s. ^1H -NMR-Spektrum (in ppm gegen TMS): 0.7–1.8 (m) C_4H_9 , 1.12 (t), 1.45 (t) $(\text{CH}_2)_2$, 3.07 (t), 3.70 (q) C_2H_5 . ^{13}C -NMR-Spektrum in C_6D_6 (in ppm gegen TMS): 13.6, 18.5, 18.8, 21.4, 23.0, 26.6, 27.9, 58.6.

Diphenyl[β -(triethoxysilyl)ethylsulfido]-zinnchlorid (4b)

Entsprechend der Synthese von **4a** aus 17.2 g (50 mmol) Diphenylzinndichlorid. Ausbeute: 18 g (68% d.Th.) **4b**. Siedepunkt: 190°C/10 Torr. Analyse: Gef.: C, 43.3; H, 5.3. $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{ClO}_3\text{SSiSn}$, ber.: C, 45.17; H, 5.50%. IR-Spektrum in Nujol (in cm^{-1}): 270m, 340m (νSnCl), 360 Sch, 445m, 695st, 727st, 775br, 865s, 955st, 995m, 1005s, 1015s, 1100br, 1160st, 1268m, 1290s, 1330s, 1385m, 1425st, 1475m, 1570ss, 2740ss, 2880m, 2910m, 2960st, 3040s, 3060s. ^1H -NMR-Spektrum (in ppm gegen TMS): 1.05 (t), 1.30 (t) $(\text{CH}_2)_2$, 3.05 (t), 3.66 (q), C_2H_5 , 7.05–7.60 (m) C_6H_5 . ^{13}C -NMR in C_6D_6 (in ppm gegen TMS): 18.5, 18.8, 23.7, 58.5, 129.7, 131.3, 135.7, 137.9.

Tributylstannyl- β -(triethoxysilyl)ethylsulfid (6)

7.4 g (33 mmol) **1** und 4.0 g (39 mmol) Triethylamin werden in 200 ml CCl_4 mit 10.8 g (33 mmol) Tributylzinncchlorid (**5**) versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des entstandenen Triethylammoniumchlorids wird mit 100 ml 5%iger Essigsäure gewaschen, die gelöste Verbindung über Na_2SO_4 getrocknet und anschliessend im Vacuum fraktioniert destilliert. Ausbeute: 8.6 g (51% d.Th.) **6**. Siedepunkt: 185–199°C/1 Torr. Analyse: Gef.: C, 44.4; H, 8.6; $\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{SSiSn}$, ber.: C, 46.79; H, 9.03%.

Dibutyl-(1-trimethoxysilyl)ethyl-zinnchlorid (9a) und Dibutyl-(2-trimethoxysilyl)ethyl-zinnchlorid (9b)

In einem 50 ml Schlenkkolben werden 6.5 g (21.5 mmol) **3a** vorgelegt und nach Zugabe von 5.1 g (21.5 mmol) Dibutylzinndihydrid (**10**) wird die Mischung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu dem dabei gebildeten **7** ($\nu(\text{SnH})$ bei 1853 cm^{-1} ; $\delta(\text{SnH})$ 7.4 ppm) gibt man 6.4 g (43 mmol) Vinyltrimethoxysilan (**8**) und 430 mg AIBN. Anschliessend wird die Reaktionsmischung 5 h auf 60°C erhitzt und dann fraktioniert destilliert. Man erhält bei $171\text{--}180^\circ\text{C}/13\text{ Torr}$ 7 g (39% d.Th.) eines Gemisches der beiden Isomeren **9a** und **9b** als farblose, leicht viskose Flüssigkeit. Analyse: Gef.: C, 38.7; H, 6.4. $\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{ClO}_3\text{SiSn}$, ber.: C, 37.39; H, 7.48%. IR-Spektrum in Nujol (in cm^{-1}): 310m ($\nu(\text{SnCl})$), 390s, 440m, 505s, 605s, 680br, 750 Sch, 772st, 810sst, 860ss, 870ss, 958s, 1007Sch, 1020Sch, 1100br, 1182st, 1258s, 1285ss, 1335s, 1370s, 1402s, 1455m, 1590ss, 2830st, 2860m, 2900 Sch, 2940 sst. ^1H -NMR-Spektrum (in ppm gegen TMS): 0.6–1.7 (m) C_4H_9 , C_2H_4 , 3.7 (s) CH_3O . ^{13}C -NMR-Spektrum in C_6D_6 (in ppm gegen TMS): 6.7, 7.8, 10.4, 11.7, 14.1, 18.3, 27.5, 28.6, 50.5.

Dibutyl-(1-trimethoxysilyl)ethyl-zinnhydrid (11a) und Dibutyl-(2-trimethoxysilyl)ethyl-zinnhydrid (11b)

Darstellung entsprechend aus 3.05 g (13 mmol) **10** und 1.93 g (13 mmol) **8** in Gegenwart von 100 mg AIBN. Das nach 24 h bei 60°C entstandene Gemisch hat folgendes IR-Spektrum (in Nujol in cm^{-1}): 350Sch, 385s, 435m, 520s, 560ss, 600s, 670br, 740s, 775m, 815m, 860s, 870s, 958s, 1010Sch, 1085br, 1185m, 1227s, 1260s, 1285s, 1335s, 1350ss, 1370m, 1400ss, 1410s, 1455s, 1795br ($\nu(\text{SnH})$), 2820st, 2910br, 2940st.

Triphenyl- γ -(trimethoxysilyl)propylstannan (14)

19.3 g (50 mmol) Triphenylzinnchlorid werden mit einem grossen Überschuss von 3.2 g (460 mmol) Lithium in 100 ml Tetrahydrofuran 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die entstandene Lösung von **12** wird zu einer Mischung von 10 g (50 mmol) 3-Chloropropyl-trimethoxysilan (**13**) und 30 ml Tetrahydrofuran getropft und 24 h unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wird mit einer Mischung aus Ether/Pentan (1/1) extrahiert. Nach Abziehen der Lösungsmittel aus diesem Extrakt und Trocknen im Vacuum verbleiben 10.5 g (41% d.Th.) farblores **14**. Schmelzpunkt: 160°C . Analyse: Gef.: C, 57.6; H, 4.8. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{SiSn}$ ber.: C, 56.16; H, 5.89%.

Triphenyl- β -(triethoxysilyl)ethylstannan (16)

Eine entsprechend dargestellte Lösung von 50 mmol **12** in 100 ml Tetrahydrofuran wird zu einer Lösung von 9.5 g (50 mmol) Vinyl-triethoxysilan (**8a**) in 30 ml Tetrahydrofuran getropft und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird mit 3.2 g (100 mmol) Methanol solvolysiert und das Lösungsmittel unter Vacuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mit Ether/Pentan (1/1) extrahiert, die Lösungsmittel werden abdestilliert und der Rückstand im Vacuum getrocknet. Ausbeute: 9.5 g (35% d.Th.) farblores **16**. Schmelzpunkt: 190°C . Analysen: Gef.: C, 58.6; H, 5.1; $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{SiSn}$ ber.: C, 57.69; H, 6.33%.

β-Carboxyethylzinntrichlorid (17)

Durch eine Aufschlammung von 45.5 g (240 mmol) wasserfreiem SnCl_2 und 17.3 g (240 mmol) Acrylsäure in 80 ml Ether wird so lange trockener Chlorwasserstoff geleitet, bis sich alles SnCl_2 klar gelöst hat. Anschliessend wird der Ether unter Vacuum entfernt und der Rückstand aus Ether umkristallisiert. Ausbeute: 64.3 g (72% d.Th.) **17** als Etherat $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Analyse des etherfreien Produkts: Gef.: C, 12.4; H, 2.5. $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2\text{Sn}$ ber.: C, 12.09; H, 1.69%. IR-Spektrum: $\nu(\text{SnCl})$ bei 290, 315 und 350 cm^{-1} . ^{13}C -NMR in CDCl_3 (in ppm gegen TMS): 2.4, 27.7, 182.9.

1,1-Diphenyl-3(triphenylstannyl)propan-1-ol (18)

Zu einer aus 223 g (1.42 Mol) Brombenzol und 34 g (1.42 Mol) Magnesium in 350 ml Ether bereiteten Grignard-Lösung werden 70.7 g (0.19 Mol) $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ gegeben. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird mit Wasser hydrolysiert, die Etherphase wird abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und der Ether im Vacuum entfernt. **18** entsteht als gelbe, wachsartige Substanz in einer Menge von 69 g (65% d.Th.). Analyse: Gef.: C, 72.1; H, 5.4; $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{OSn}$ ber.: C, 70.61; H, 5.39%.

1,1-Diphenyl-3(triphenylstannyl)propoxy-triethoxysilan (19)

24.1 g (43 mmol) **18** werden mit 8.9 g (43 mmol) Kieselsäureorthoethylester vorsichtig erhitzt, der entstehende Ethylalkohol wird abdestilliert. Nach Aufnehmen in Ether und Eindampfen entsteht **19** in Form eines gelben Öls, das sich nicht kristallisieren lässt. Ausbeute: 24.9 g (80% d.Th.). ^{13}C -NMR-Spektrum in Aceton- d_6 (in ppm gegen TMS): 5.0, 14.5, 23.0, 80.0, 127.1, 127.2, 127.9, 128.4, 128.8, 129.2, 129.6, 137.9.

Copolymerisation von Styryl-di(p-tolyl)zinnchlorid (20) mit Vinyltriethoxysilan (8a)

19.8 g (45 mmol) **20** werden mit 8.6 g (45 mmol) **8a** und 100 mg AIBN langsam auf 70°C erwärmt und dann eine Stunde gerührt. Anschliessend wird die Lösung eingeengt und mit 30 ml Pentan versetzt. Der entstehende Niederschlag wird abgetrennt und getrocknet. Ausbeute: 22.7 g (80% d.Th.) **21**. Analyse: Gef.: C, 57.1; H, 6.2; Mol-Gew. (kryoskopisch in Benzol), 1820. $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{ClO}_3\text{SiSn}$ ber.: C, 57.21; H, 6.24%; Mol-Gew. (für das dreifache Formelgewicht), 1890.

Chloro-β-(triethoxysilyl)ethylsulfido-phenylstannyl-L(–)-borneolat (24)

3.0 g (130 mmol) Na werden in 50 ml Toluol mit 29.2 g (130 mmol) **1** zum Thiolat **2** umgesetzt und das ganze dann zu 39.3 g (130 mmol) Phenylzinntrichlorid (**22**) getropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird eine Lösung aus 20.0 g (130 mmol) L(–)Borneol und 3.0 g (130 mmol) Na in 50 ml Toluol zugesetzt. Nach weiteren 24 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vacuum entfernt und der Rückstand mit Ether extrahiert. Nach Abdestillieren des Ethers verbleiben 43.5 g (55% d.Th.) **24** in Form einer gelben öligen Substanz. Analyse: Gef.: C, 48.5; H, 6.9; $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{ClO}_4\text{SSiSn}$ ber.: C, 47.42; H, 6.80%. ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (in ppm gegen TMS): 12.3, 12.5, 18.4, 18.9, 20.8, 21.1, 24.5, 27.9, 35.0, 41.9, 46.0, 47.1, 49.8, 59.0, 130.0, 131.6, 135.5, 136.1.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit ebenso wie der Hoechst AG, Werk Gendorf, der Paul Rauschert KG und der Schering AG für wertvolle Ausgangsmaterialien.

Literatur

- 1 K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, S. McKenzie, R.C. Pitkethly und P.J. Robinson, *J. Organometal. Chem.*, **87** (1975) 203.
- 2 B.J. Baliga und S.K. Ghandi, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 941.
- 3 J. Kane, H.P. Schweizer und W. Kern, *J. Electrochem. Soc.*, **122** (1975) 1144.
- 4 V.F. Korzo und V.N. Chernyaev, *Phys. Stat. Sol.*, **20** (1973) 695.
- 5 F.J. Kahn, *Appl. Phys. Letters*, **22** (1973) 386.
- 6 S. Matsumoto, D. Hakagawa, N. Kaneko und M. Mizunoya, *Appl. Phys. Letters*, **29** (1976) 67.
- 7 H. Schumann und B. Pachaly, *Angew. Chem.*, **93** (1981) 1092.
- 8 A.K. Sawyer, J.E. Brown und E.L. Hanson, *J. Organometal. Chem.*, **3** (1965) 464.
- 9 R.E. Hutton und V. Oakes, *Advan. Chem. Ser.*, **157** (1976) 123.
- 10 H. Schumann, G. Rodewald, U. Rodewald, J.L. Lefferts und J.J. Zuckerman, *J. Organometal. Chem.*, **187** (1980) 305.