



(12) Wirtschaftspatent

Ertelt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 270 713 A1

4(51) C 07 F 7/22
C 07 F 3/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 F / 314 842 1	(22)	18.04.88	(44)	09.08.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“, Leuna–Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, Merseburg, 4200, DD

(72) Scholz, Joachim, Dr. rer. nat.; Lorenz, Volker; Thiele, Karl-Heinz, Prof. Dr. sc. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Triorganostannylmagnesium-Verbindungen

(55) Triorganostannylmagnesium-Verbindung, Triorganylzinnhalogenid, Magnesium, Anthracen, Ether, Tetrahydrofuran, Biozid, Fungizid, Anstrichkonservierung, Antioxidanz, Desinfektionsmittel

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Triorganostannylmagnesium-Verbindungen. Triorganostannylmagnesium-Verbindungen der allgemeinen Formel $(R_3Sn)_2Mg$ (R = Organylrest) können zur Übertragung von Triorganostannylresten verwendet werden und bilden damit die Grundlage für die Darstellung von Zinnverbindungen, die als Biozide in der Schädlingsbekämpfung, als Fungizide, als Konservierungsmittel für Farben und Lacke, als Antioxidanzien sowie als Desinfektionsmittel von Bedeutung sind. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung von Triorganostannylmagnesium-Verbindungen zu entwickeln. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß die Herstellung der Triorganostannylmagnesium-Verbindungen durch Umsetzung von Triorganylzinnhalogeniden mit Magnesium in Gegenwart von Anthracen in Ethern, vorzugsweise Tetrahydrofuran, als Lösungsmittel unter Inertgasatmosphäre erfolgt.

Patentansprüche:

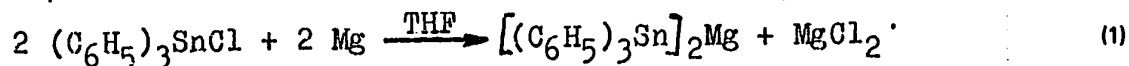
1. Verfahren zur Herstellung von Triorganostannylmagnesium-Verbindungen, **gekennzeichnet dadurch**, daß Triorganylzinnhalogenide der allgemeinen Formel R_3SnX , in der R Alkyl-, Aryl-, Allyl-, Benzyl-, Alkenyl oder Alkynylreste bedeuten kann und X Chlor, Brom oder Iod darstellt, mit Magnesium in Ethern, vorzugsweise Tetrahydrofuran, als Lösungsmittel unter Zusatz von Anthracen unter Inertgasatmosphäre bei Temperaturen von -30 bis $+50^\circ C$ innerhalb einer Zeit von 10 bis 50 Stunden unter Rühren umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Magnesium in Form handelsüblicher Grignardspäne oder als Magnesiumpulver in stöchiometrischer oder überschüssiger Menge verwendet werden kann.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Anthracen in handelsüblicher Reinheit in kleiner, katalytischer Menge von 0,1–10 mmol Anthracen pro mol Magnesium eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Inertgas Reinstickstoff oder Argon verwendet wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei Verwendung eines Ultraschallbades anstelle eines Rührwerkes die Reaktionszeit wesentlich verkürzt werden kann.

Anwendungsgebiet der Erfindung

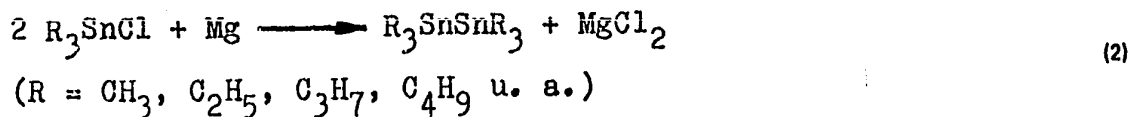
Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Triorganostannylmagnesium-Verbindungen. Diese bisher nur in geringer Anzahl bekannten Substanzen werden bei organisch-chemischen Synthesen zur Übertragung von Triorganostannylresten eingesetzt und bilden damit eine Grundlage für die Darstellung von Verbindungen des Typs R_3SnX , die als Biozide in der Schädlingsbekämpfung, als Fungizide, als Konservierungsmittel für Farben und Lacke, als Antioxidanzien sowie als Desinfektionsmittel von Bedeutung sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

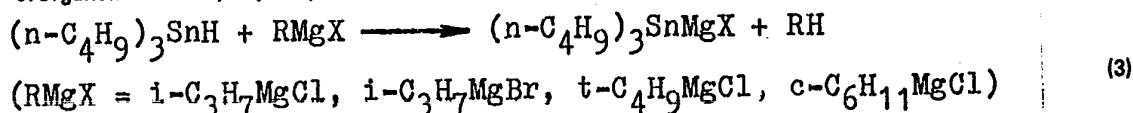
Möglichkeiten zur Darstellung von Organostannylalkalimetall-Verbindungen sind seit langem bekannt und ausführlich beschrieben worden (J.-P. Quintard, M. Pereyre; Reviews on Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds, 4 [1980] 3, 153). Vergleichsweise wenig ist dagegen über die Synthese von Organostannylmagnesium-Verbindungen berichtet worden. Es gelang bisher lediglich im Fall des Triphenylzinnchlorids in einer Grignard-analogen Reaktion gemäß Gl. 1 Sn-Mg-Bindungen zu knüpfen (C. Tamborski, E. J. Soloski; J. Am. Soc., 83 [1961] 3734):



Werden jedoch Trialkylzinnhalogenide auf gleiche Weise mit Magnesium behandelt, dann entstehen nicht die gesuchten Zinn-Magnesium-Verbindungen, sondern es bilden sich in hohen Ausbeuten die entsprechenden Hexaalkyldistannane gemäß Gl. 2 (H. Shirai, Y. Sato, M. Niwa; Yakugaki Zasshi, 90 [1970] 59).



Bei allen anderen bisher beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Triorganostannylmagnesium-Verbindungen werden teure, nur mit beträchtlichem Aufwand herstellbare Triorganylzinnhydride mit Alkylmagnesiumhalogeniden zur Reaktion gebracht, wobei in Ausbeuten von 66–75% entsprechend Gl. 3 Grignard-analoge Zinn-Magnesium-Verbindungen entstehen (J. C. Lahournère, J. Valade; J. Organomet. Chem., 22 [1970] C 3); H. M. J. C. Creemers, J. G. Noltes, G. J. M. Van der Kerk; J. Organomet. Chem., 14 [1968] 217)



Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, daß diese Verfahrensweise jedoch nicht verallgemeinert werden kann: Werden z. B. C_2H_5MgCl , C_2H_5MgBr , $n-C_4H_9MgCl$ oder $i-C_4H_9MgCl$ eingesetzt, dann sind die gewünschten Zinnmagnesiumorganyle nicht zugänglich. Testreaktionen unter Verwendung von verschiedenen Zinnhydriden haben außerdem gezeigt, daß zwar $(CH_3)_3SnH$ mit zufriedenstellenden Ausbeuten entsprechend Gl. 3 reagiert, nicht jedoch $(CH_3)_2(C_6H_5)SnH$. (J. C. Lahournère, nicht veröffentlichte Ergebnisse in: J.-P. Quintard, M. Pereyre; Reviews on Silicon, Germanium, Tin und Lead Compounds 4 [1980] 3, 153).

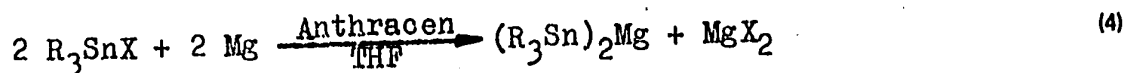
Unkritisch scheint ebenfalls nicht die Wahl des Lösungsmittels zu sein. Während $(C_6H_5)_3SnMgBr$ aus $(C_6H_5)_3SnH$ und C_2H_5MgBr in Triethylamin darstellbar ist (H. M. J. C. Creemers, J. G. Noltes, G. J. M. Van der Kerk; J. Organomet. Chem., 14 [1968] 217), führt die analoge Reaktion mit $(n-C_4H_9)_3SnH$ in Tetrahydrofuran nicht zum Erfolg.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Triorganostannylmagnesium-Verbindungen, welches den Einsatz von Triorganylzinnhalogeniden und Magnesium als Ausgangsstoffe vorsieht sowie hohe Ausbeuten und eine hohe Reinheit der Zielprodukte bei gleichzeitig einfacher und übersichtlicher Reaktionsführung gewährleistet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Triorganostannylmagnesium-Verbindungen zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Herstellung von Triorganostannylmagnesium-Verbindungen durch Umsetzung von Triorganylzinnhalogeniden des Typs R_3SnX , wobei R ein Alkyl-, Aryl-, Allyl-, Benzyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest und X Chlor, Brom oder Iod darstellt, mit Magnesium im stöchiometrischen Verhältnis oder im Überschuß in Ethern, vorzugsweise Tetrahydrofuran als Lösungsmittel unter Inertgasatmosphäre im Temperaturbereich von $-30^\circ C$ bis $+50^\circ C$ unter Zusatz von kleinen (katalytischen) Mengen an Anthracen gemäß Gl. 4 erfolgt:



Als Inertgas wird Reinststickstoff oder Argon verwendet. Die Umsetzung des gelösten Triorganylzinnhalogenids mit dem handelsüblichen Magnesium, welches als Pulver oder in Form von Spänen zum Einsatz kommt, wird durch intensives Rühren oder durch Verwendung eines Ultraschallbades stark beschleunigt. Vorteilhaft ist die Verwendung von möglichst feinteiligem Magnesium, welches beispielsweise durch Zusatz von Iod oder 1,2-Dibromethan aktiviert wird. Unter den genannten Bedingungen liegen die Reaktionszeiten zwischen 10 und 30 Stunden, wobei der Ablauf der Reaktion bequem durch acidimetrische Titration der gebildeten Bis(triorganostannyl)-magnesium-Verbindung verfolgt werden kann (H. Gilman, E. A. Zoellner u. J. B. Dickey; J. Am. Chem. Soc., 51 [1929] 1576).

Nach Abschluß der Reaktion werden überschüssiges Magnesium sowie ausgefallenes Magnesiumhalogenid durch Filtration abgetrennt. Die gebildeten Triorganostannylmagnesium-Verbindungen werden nach der angegebenen Verfahrensweise in Form etherischer Lösungen erhalten, die für eine Anwendung der Verbindungen besonders geeignet sind. Es ist aber auch möglich, die gebildeten Triorganostannylmagnesium-Verbindungen durch Abdestillieren des Lösungsmittels als kristalline etherhaltige Feststoffe der Zusammensetzung $[(R_3Sn)_2Mg \cdot n OR_2]$ ($n \geq 2$) zu erhalten, deren Ethergehalt von den Aufarbeitungsbedingungen abhängt.

Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens entstehen die Bis(triorganostannyl)magnesium-Verbindungen in nahezu quantitativer Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte Triorganozinnhalogenid. Nach der Isolierung sind die Verbindungen frei von Verunreinigungen.

Weitere Vorteile dieses besonders einfachen Verfahrens bestehen darin, daß bei der Herstellung die Substanzen keiner thermischen Belastung ausgesetzt werden, daß es sich um ein relativ leicht durchführbares Eintopfverfahren handelt, welches auch die Gewinnung spezieller, auf anderen Wegen nicht erhältlicher Organostannylmagnesium-Verbindungen gestattet und das ohne aufwendige Trennoperationen die sofortige Weiterverarbeitung dieser Verbindungen gestattet.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nachfolgend an zwei Beispielen erläutert.

Alle beschriebenen Reaktionen werden unter streng anaeroben Bedingungen mit getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt:

1. Darstellung von Bis(triethylstannyl)magnesium

1,50 g (61,7 mmol) Magnesiumspäne, angeätzt mit wenigen Körnchen Iod, werden mit 100 ml Tetrahydrofuran überschichtet und mit 0,18 g (etwa 1,0 mmol) Anthracen versetzt. Unter Rühren wird zu diesem Reaktionsgemisch anschließend eine Lösung von 10,30 g (42,7 mmol) Triethylzinnchlorid in 100 ml Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur getropft. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden lang gerührt und nimmt dabei eine schwarzgrüne Farbe an.

Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und von überschüssigem Magnesium sowie ausgeschiedenem Magnesiumchlorid abgetrennt. Die Ausbeute an gelöstem Zielprodukt beträgt 90–95%.

Bei tiefer Temperatur scheidet sich ein großer Teil der Triethylstannylmagnesium-Verbindung als Ether-Addukt in farblosen Kristallen ab. Dieses Addukt kann durch Zusatz stärkerer Donormoleküle leicht in andere gut handhabbare Komplexe umgewandelt werden. Beispielsweise entstehen beim Versetzen der etherischen Lösung mit Tetramethylethylendiamin (TMEDA) nach kurzer Zeit farblose bis blaßgrüne Kristalle des entsprechenden TMEDA-Komplexes $[(C_2H_5)_3Sn]_2Mg \cdot TMEDA$.

2. Darstellung von Bis(tribenzylstannyl)magnesium

0,50 g (20,6 mmol) Magnesiumspäne, angeätzt mit wenigen Körnchen Iod, werden mit 100 ml Tetrahydrofuran überschichtet und mit 0,18 g (etwa 1,0 mmol) Anthracen versetzt. Unter Rühren werden zu diesem Reaktionsgemisch anschließend 6,40 g (15,0 mmol) Tribenzylzinnchlorid gelöst in 100 ml Tetrahydrofuran, getropft. Das Reaktionsgemisch wird 40 Stunden lang gerührt und nimmt dabei eine grüne Farbe an. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und vom überschüssigen Magnesiumspänen sowie ungelöstem Magnesiumchlorid abgetrennt. Die Ausbeute an Zielprodukt beträgt etwa 90%.

Wie unter 1. beschrieben scheidet sich bei tiefer Temperatur die Triorganostannylmagnesium-Verbindung als Ether-Addukt in kristalliner Form ab.