

---

# Kapitel 1

## Einführung

---

### 1.1. Organozinnverbindungen

Organozinnverbindungen sind metallorganische Verbindungen mit einer oder mehreren Sn-C-Bindungen. Diese Verbindungen sind seit 1849 bekannt.<sup>[1]</sup> Die Zinnverbindungen nehmen hinsichtlich der praktischen Anwendung ihrer metallorganischen Verbindungen in Industrie und Landwirtschaft einen führenden Platz unter den Metallen ein. Seit 1940 werden beispielsweise sie als PVC-Stabilisatoren verwendet.<sup>[2, 3]</sup> Andere Eigenschaften eröffneten neue Applikationsmöglichkeiten als Biozide (Bakterizide, Fungizide, Insektizide usw.), deren erfolgreiche Nutzung auf ein außergewöhnlich gutes Wirkungsverhältnis sowie die gute Abbaubarkeit zu nichttoxischen, anorganischen Verbindung beruht.<sup>[4]</sup> Aufgrund der Fülle an Einsatzmöglichkeiten ist es nicht verwunderlich, dass

Organozinnverbindungen auch in der Grundlagenforschung eine beträchtliche Bedeutung erlangt haben und ihr Reaktionsverhalten intensiv erforscht wird.

Das Zinn gehört zu den Elementen der Gruppe 14 und hat wie Kohlenstoff vier Außenelektronen mit der Elektronenkonfiguration  $5s^25p^2$ . Das Vorkommen von Zinn auf der Erdkruste beträgt 2.2 ppm. Die Oxidationszahlen von Sn sind 2 oder 4. Während die Oxidationszahl 2 immer positiv ist; kann die Oxidationszahl 4 abhängig von den Reaktionspartnern -4 oder +4 betragen. In ihren Reaktionen zeigen sie einerseits nicht nur dem Kohlenstoff und Silicium analoge Eigenschaften (Sn, C und Si als Elemente der Gruppe 14), sondern auch gravierende Unterschiede.<sup>[5]</sup> Organozinnverbindungen können als Derivate des Typs  $R_nSnX_{4-n}$  ( $n = 1-4$ ) aufgefasst werden. Sie werden bei folgenden Reaktionen gebildet: (1) Grignard Reaktionen, (2) Wurtz-Reaktionen, (3) Reaktionen mit Organoaluminiumverbindungen und (4) direkte Reaktionen.<sup>[5]</sup> Es gibt fünf wichtige Reihen dieser Verbindungen, die sich durch die Anzahl der organischen Reste am Zinn unterscheiden. Man unterteilt diese Verbindungen wie folgt:<sup>[6]</sup>

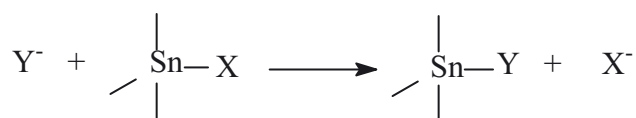
- a) Tetraorganozinnderivate ( $R_4Sn$ )
- b) Triorganozinnderivate ( $R_3SnX$ )
- c) Diorganozinnderivate ( $R_2SnX_2$ )
- d) Monoorganozinnderivate ( $RSnX_3$ )
- e) Hexaorganodizinnderivate ( $R_6Sn_2$ )

wobei X = Halogen, OH, OR, SR, Säure-Rest, Hydrid usw. ist. Von kommerziellem Interesse sind die Verbindungen mit R = Methyl, Butyl, Octyl, Cyclohexyl und Phenyl.<sup>[7]</sup> Sn(IV)-organische Verbindungen besitzen

die allgemeine Formel  $R_nSnX_{4-n}$ , wobei  $X = \text{Halogen}$  und  $R = \text{Alkyl- und/oder Aryl-Gruppen}$ .<sup>[8]</sup>

In dieser Arbeit wurde folgende Organozinnverbindungen wie in Tabelle 1 verwendet. Die Verbindungen sind farblose, monomere, leicht flüchtige Flüssigkeiten und Feststoffe. Sie sind gegen Hydrolyse und Oxidation stabil. Nach Entzünden verbrennen die Organozinnverbindungen zu  $SnO_2$ ,  $CO_2$  und  $H_2O$ . Die Fähigkeit zur Spaltung der Sn-C-Bindung durch Halogene und andere Stoffe variiert. Die Labilität der Sn-C-Bindung und die leicht eintretende Umlagerung zu Organozinnsystemen ließ in früheren Zeiten die Darstellung optisch aktiver Zinnverbindungen nicht zu.<sup>[9]</sup>

Die charakteristischste Eigenschaft der Organozinnhalogenide ist ihre leichte nucleophile Substitution, wie in Gleichung 1 gezeigt<sup>[1]</sup>, wobei  $Y = HO^-$ ,  $RO^-$ ,  $R_nMO^-$ ,  $R_2N^-$ ,  $RCO_2^-$ ,  $R^-$ ,  $H^-$ ,  $R_3Sn^-$ , usw.



**Gleichung 1:** Reaktionen von Organozinnhalogeniden

Charakteristisch für die Organozinnderivate ist die im Vergleich zum leichteren Gruppenhomologen Silicium variantenreichere Strukturchemie. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass das 5p-Element Zinn eine größere Vielfalt an bisher realisierten Koordinationszahlen (3 bis 7 für Verbindungen des zweiwertigen Zinns, 4 bis 8 für Zinn(IV)-Derivate) aufweist.

**Tabelle 1:** Organozinnverbindungen und ihre Eigenschaften

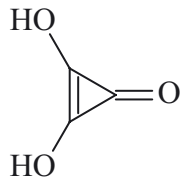
<b>Name</b>	<b>Summenformel</b>	<b>MG</b>	<b>Schmp.</b>	<b>Sdp.(mbar)</b>	<b>Eigenschaften</b>
Trimethylzinnchlorid	$C_3H_9ClSn$	199.27	37.9 °C		Farblos, sehr giftig
Tributylzinnchlorid	$C_{12}H_{27}ClSn$	325.40	-9.0 °C	140 °C(13)	1.19- Farblos-gelb, flüssig, begrenzt 1.22 wasserlöslich, giftig
Triphenylzinnchlorid	$C_{18}H_{15}ClSn$	385.46	106.0 °C	240 °C(18)	Weißes Pulver, unlöslich in Wasser, giftig
Dimethylzinnchlorid	$C_2H_6Cl_2Sn$	219.66	107.0 °C	188 °C	Farblos, sehr giftig

In der Regel nimmt die Lewis-Acidität des Zinns mit der Elektronegativität der Haftatome bzw. der Zahl elektronegativer Gruppen, z.B. im Falle der halogensubstituierten Spezies in der Reihenfolge  $R_4Sn \ll R_3Sn(Hal) < R_2Sn(Hal)_2 < RSn(Hal)_3 < Sn(Hal)_4$  zu und begünstigt damit seine Bereitschaft zur Überschreitung der Koordinationszahl 4.<sup>[9]</sup>

<sup>13</sup>C-NMR-Analysen liefern Informationen darüber, dass die Diorganozinnverbindungen hohe Koordinationszahlen (4-7) haben können.<sup>[10]</sup>

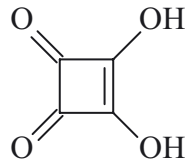
## 1.2. Oxokohlenstoff-Anionen

Bei der Darstellung des Kaliums durch Glühen von Pottasche mit Holzkohle hat Gmelin 1824 den ersten Oxokohlenstoff entdeckt, und veröffentlichte seine Beobachtung 1825.<sup>[11]</sup> Wegen ihrer safrangelben Farbe ( = der Safran) und ihres Säurecharakters nannte er die neue Verbindung Croconsäure (**1c**). Mit dieser Entdeckung gebührt Gmelin das Verdienst, die erste cyclische organische Verbindung synthetisiert zu haben, wenn auch die cyclische Struktur erst viel später von Nietzki und Benckiser<sup>[12]</sup> erkannt worden ist. Der Ausdruck „Oxokohlenstoffe“ ist noch nicht solange bekannt. Er wurde 1963 von R. West und D. L. Powell<sup>[13]</sup> vorgeschlagen. Dieser Ausdruck bezeichnet Verbindungen, in denen alle oder die meisten Kohlenstoffatome in Form von Carbonylgruppen oder in Form hydratisierter Carbonylgruppen miteinander verknüpft sind.<sup>[14]</sup>



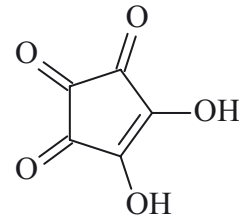
(1a)

Dreiecksäure



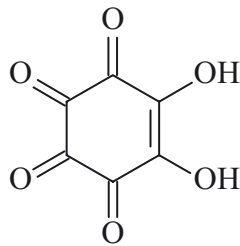
(1b)

Quadratsäure



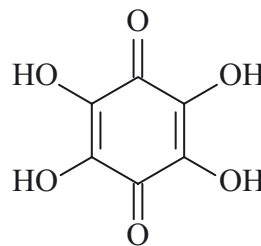
(1c)

Croconsäure



(1d)

Rhodizonsäure



(1e)

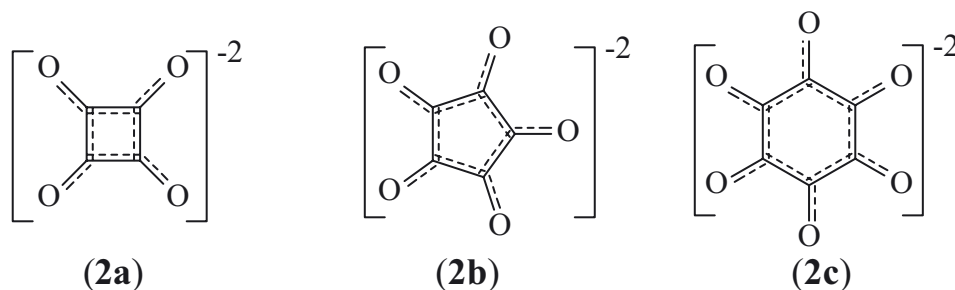
Tetrahydroxy-*p*-benzochinon

### Abbildung 1: Oxokohlenstoffsäuren

Den zweiten Oxokohlenstoff hat Heller (1837) als Nebenprodukt aus der Kaliumdarstellung isoliert. Die Farbe der Verbindung ist rot, deshalb hat er ihr den Namen Rhodizonsäure (1c) gegeben.<sup>[15]</sup> Die Rhodizonsäure ist das Vorgängerprodukt der Croconsäure innerhalb einer Oxidationskette. Im Jahre 1862 hat Lerch identifiziert, dass das Tetrahydroxy-*p*-benzochinon als Vorgängerprodukt der Rhodizonsäure in derselben Oxidationskette<sup>[16]</sup> auftritt.

Ein großer Schritt in Bereich der Oxokohlenstoffchemie hat 1959 begonnen. In diesem Jahr haben Cohen, Lacher und Park Quadratsäure (1b) synthetisiert. Cohen et al. veröffentlichten die ungewöhnlichen Eigenschaften der Quadratsäure.<sup>[17]</sup> Die Quadratsäure ist zweifach basisch,

$pK_2 = 2,2$ ,  $pK_1, \sim 1$ . Im resonanzstabilisierten Dianion können alle vier Sauerstoffatome die negative Ladung übernehmen. Im IR-Spektrum des Dianions treten keine Carbonyl-Banden bei  $1818 \text{ cm}^{-1}$  auf; dagegen erscheint eine breite Absorption von  $1481$  bis  $1538 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[18]</sup> Die wichtigste Erklärung hierfür ist, dass das Dianion der Quadratsäure eine resonanzstabilisierte Struktur hat. Ausgehend vom Quadratat-Anion postulierten West und Powell, dass die Oxokohlenstoff-Anionen eine neue Serie nichtbenzoider Aromaten mit der allgemeinen Formel  $C_nO_n^{-2}$  (Ausnahme  $C_6O_6^{-4}$ ) darstellen.<sup>[19]</sup>



**Abbildung 2:** Oxokohlenstoff-Anionen

Eine symmetrische Struktur für das Dianion der Croconsäure wurde von japanischen Forschern vorgeschlagen. Infrarotspektren von Croconat-Salzen zeigten, dass die Croconatsalze eine symmetrische Struktur besitzen. Im Ramanspektrum erscheinen fünf gleich starke Banden. Eine wässrige Lösung von Dilithiumcroconat zeigt polarisierte Banden bei  $1718$  und  $641 \text{ cm}^{-1}$  und depolarisierte Banden bei  $1584$ ,  $1241$ , und  $556 \text{ cm}^{-1}$ . Rhodizonatsalze und Croconatsalze haben keine Infrarot-Absorption in der üblichen Carbonyl-Region, aber stattdessen eine starke und breite Bande zentriert bei etwa  $1500 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[19]</sup>

Die Stabilisierung der Anionen nimmt von  $C_4O_4^{-2}$  zu  $C_5O_5^{-2}$  und  $C_6O_6^{-2}$  zu. Im Gegensatz dazu nimmt die Energiedelokalisierung von  $C_4O_4^{-2}$  über