

Inhalt

Organo-germanium-Verbindungen	7
A. Herstellung	9
I. Organo-germanium(II)-Verbindungen	9
II. Tetraorgano-germanium-Verbindungen	10
a) aus Germanium-Metall	11
b) aus Organo-germanium-hydriden	11
1. und ungesättigten Verbindungen (Hydrogermylierung)	11
2. und Carbenen	20
3. und metallorganischen Verbindungen	21
4. durch Umlagerung bzw. Disproportionierung	22
c) aus Germanium(IV)-halogeniden bzw. Organo-germanium-halogeniden	22
1. und metallorganischen Verbindungen	22
α) mit Organo-lithium-Verbindungen	22
α_1) symmetrische Tetraorgano-germanium-Verbindungen	22
α_2) unsymmetrische Tetraorgano-germanium-Verbindungen	24
β) mit Organo-natrium- bzw. -kalium-Verbindungen	28
β_1) unsymmetrische Tetraorgano-germanium-Verbindungen	31
β_2) Wurtz-Fittig-Methode	32
γ) mit Organo-magnesium-Verbindungen (Grignard-Verbindungen)	34
γ_1) symmetrische Tetraorgano-germanium-Verbindungen	35
γ_2) unsymmetrische Tetraorgano-germanium-Verbindungen vom Typ $R_3^1GeR^2$	36
$\gamma\gamma_1$) aus Triorgano-germanium-halogeniden	36
$\gamma\gamma_2$) aus Organo-germanium-trihalogeniden	39
γ_3) unsymmetrische Tetraorgano-germanium-Verbindungen des Typs $R_1^1GeR_2^2$	44
γ_4) unsymmetrische Tetraorgano-germanium-Verbindungen mit mehr als zwei verschiedenen Liganden	48
$\gamma\gamma_1$) vom Typ $R_1^1GeR^2R^3$	48
$\gamma\gamma_2$) vom Typ $GeR^1R^2R^3R^4$	49
δ) mit anderen Organo-metall-Verbindungen	49
2. mit Phosphor- und Schwefel-Yliden	51
d) aus Organogermanium-nichtmetall-Verbindungen der V. und VI. Hauptgruppe	52
1. aus Organogermanium-sauerstoff- und -schwefel-Verbindungen	52
2. aus Organogermanium-stickstoff- und -phosphor-Verbindungen	53
e) aus Metall-triorgano-germanium-Verbindungen	55
1. und Alkenen und Alkinen	55
2. und Alkyl- und Aryl-halogeniden	56
3. und Acylhalogeniden	58
4. und cyclischen Äthern und Lactonen	58
5. und Carbonyl-Verbindungen	59
6. mit metallorganischen Verbindungen	60
III. Organo-germanium-hydride und -deuteride	61
a) Triorgano-germanium-hydride bzw. -deuteride	62
1. aus Triorgano-germanium-halogeniden oder -oxiden durch Reduktion mit komplexen Hydriden	62
2. durch spezielle Reaktionen	64
b) Diorgano-germanium-dihydride	65
c) Organo-germanium-trihydride	65
1. aus Organo-germanium-trihalogeniden durch Reduktion	66

2. aus Halogen-germanium-trihydriden	67
3. aus Alkalimetall-germanium-trihydriden	67
IV. Organo-germanium-halogenide und -pseudohalogenide	68
a) Triorgano-germanium-halogenide	68
1. aus Tetraorgano-germanium-Verbindungen	68
α) und Halogenen	68
β) und Halogenwasserstoffen, Alkylhalogeniden, Säurechloriden oder Metallchloriden ..	70
2. aus Organo-germanium-hydriden	72
3. aus Diorgano-hydrido-germanium-halogeniden	74
4. aus Germanium(IV)-halogeniden mit metallorganischen Verbindungen	75
5. aus Mono-, Di- und Triorgano-germanium-halogeniden	75
6. aus Triorgano-germanium-oxiden und -hydroxiden	75
7. aus Hexaorgano-digermanium- und Germanium(II)-Verbindungen	76
b) Diorgano-germanium-dihalogenide	79
1. aus Germanium-Metall (direktes Verfahren)	79
2. aus Germanium(II)-Verbindungen	84
3. aus Tetraorgano-germanium-Verbindungen	85
4. aus Diorgano-germanium-hydriden	86
5. aus Germanium(IV)-halogeniden oder Organo-germanium-tri- bzw. -dihalogeniden ...	86
6. aus Diorgano-germanium-oxiden	87
c) Organo-germanium-trihalogenide	89
1. aus Germanium-Metall (direkte Synthese)	89
2. aus Germanium(II)-halogeniden	91
3. aus Hydrido-germanium-trihalogeniden	91
4. aus Germanium-(IV)-halogeniden bzw. Organo-germanium-trihalogeniden	92
d) Organo-di- bzw. -polygermanium-halogenide	96
e) Organo-germanium-pseudohalogenide	98
V. Organo-germanium-Verbindungen mit Elementen der VI. Hauptgruppe	100
a) Organo-germanium-sauerstoff-Verbindungen	100
1. Triorgano-germanium-sauerstoff-Verbindungen	100
α) Triorgano-germanium-hydroxide	100
β) Bis-[triorganogermanium]-oxide	100
γ) Alkoxy-triorgano-germanium-Verbindungen	106
γ_1) durch Alkohololyse	106
γ_2) durch Addition	109
$\alpha\alpha$) an cyclische Äther	109
$\beta\beta$) an Carbonyl-Verbindungen	110
γ_3) durch spezielle Reaktionen	113
δ) Metall-triorgano-germaniumolate	114
ϵ) Triorgano-germanium-ester	115
ζ) Triorgano-germanium-peroxy-Verbindungen	118
η) O-(Triorgano-germanium)-hydroxylamine und -oxime	120
2. Diorgano-germanium-disauerstoff-Verbindungen	120
α) Diorgano-germanium-oxide	120
β) Dialkoxy-diorgano-germanium-Verbindungen	121
γ) 1,3-Dioxa-2-germa- und 1-Oxa-3-aza-2-germa-cycloalkane	123
δ) Diacyloxy- und andere Diorgano-germanium-disauerstoff-Verbindungen	125
3. Organo-germanium-trisauerstoff-Verbindungen	126
b) Organo-germanium-schwefel-Verbindungen	127
1. Triorgano-germanium-schwefel-Verbindungen	127
α) Triorgano-germanium-thiole	127
β) Bis-[triorgano-germanium]-sulfane	128
γ) Alkylmercapto- bzw. Arylmercapto-triorgano-germanium-Verbindungen	129
δ) S-Triorganogermanium-mono (bzw. -di) thiocarboxylate und Thioester anorgani-	
scher Säure-Derivate	131
ϵ) Metall-triorganogermanium-thiolate	132
2. Diorgano-germanium-dischwefel-Verbindungen	133
α) Diorgano-germanium-sulfide	134

β) Bis-[alkylmercapto]- bzw. -[arylmercapto]-diorgano-germanium-Verbindungen sowie O,S- und S,N-Analoge	134
c) Organo-germanium-selen- und -tellur-Verbindungen	136

VI. Organo-germanium-Verbindungen mit Elementen der V. Hauptgruppe 137

a) Organo-germanium-stickstoff-Verbindungen	137
1. Triorgano-germanium-stickstoff-Verbindungen	138
α) aus Organo-germanium-hydriden	138
β) aus Triorgano-germanium-halogeniden	138
β_1) und Ammoniak, Aminen und anderen Stickstoff-Verbindungen	138
β_2) und Metall-amiden und -hydraziden	140
γ) aus Triorgano-germanium-oxiden und -sulfiden	143
δ) aus Triorgano-germanium-amiden, -hydraziden und -phosphiden	144
ε) aus Germanaten	146
2. Diorgano-germanium-distickstoff-Verbindungen	146
3. Organo-germanium-tristickstoff-Verbindungen	148
b) Organo-germanium-phosphor-Verbindungen	149
1. Phosphino-organo-germanium-Verbindungen	149
α) aus Triorgano-germanium-halogeniden	149
β) aus anderen Organo-germanium-Verbindungen	150
2. Diphosphino-diorgano- und Triphosphino-organo-germanium-Verbindungen	152
c) Organo-germanium-arsen-, -antimon- und -wismut-Verbindungen	152

VII. Organo-germanium-Verbindungen mit Elementen der IV. Hauptgruppe 152

a) Silicium-germanium-Verbindungen	152
b) Germanium-Verbindungen mit direkt verknüpften Germanium-Atomen	152
1. Hexaorgano- bzw. Organo-hydrido-digermanium-Verbindungen	153
α) aus Germanium(IV)-halogeniden mit metallorganischen Verbindungen	153
β) aus Organo-germanium-halogeniden	154
β_1) mit Alkalimetallen (Wurtz-Synthese)	154
β_2) mit Alkalimetall-organo-germanaten	155
γ) durch spezielle Reaktionen	156
δ) aus anderen Digermanium-Verbindungen unter Erhalt der Ge-Ge-Bindung	157
2. 1,2-Digerma-cycloalkane	158
3. Polygermanium-Verbindungen	159
α) acylische Polygermanium-Verbindungen	160
β) cyclische Polygermanium-Verbindungen	161
c) Organo-germanium-zinn-Verbindungen	161
d) Organo-germanium-blei-Verbindungen	162

VIII. Organo-germanium-Verbindungen mit Elementen der III. Hauptgruppe 162

a) Bor-organo-germanium-Verbindungen	162
b) Gallium- und Thallium-organo-germanium-Verbindungen	162

IX. Alkalimetall-organo- bzw. -hydrido-germanium-Verbindungen 162

a) Alkalimetall-triorgano-germanium-Verbindungen	163
1. aus Tetraorgano-germanium-Verbindungen	163
2. aus Organo-germanium-hydriden bzw. Germanium-tetrahydrid	164
3. aus Triorgano-germanium-halogeniden	165
4. aus Hexaorgano-digermanium	165
5. aus Metall-triorgano-germanium-Verbindungen	166
b) Dialkalimetall-diorgano-germanium-Verbindungen	166

X. Übergangsmetall-organo-germanium-Verbindungen 166

B. Umwandlungen	168
C. Analytik und Spektroskopie	168
I. Analytik	168
II. Spektrometrie	169
a) IR- und Raman-Spektren	169
b) Elektronen- und Photoelektronen-Spektren	170
c) NMR-Spektren	171
d) ESR-Spektren	173
e) Massenspektren	173
D. Bibliographie	174
I. Allgemeine Übersichtsartikel	174
II. Metallorganische Verbindungen der 4. Hauptgruppe	175
III. Theoretische Abhandlungen	176
IV. Analytik	176
a) Allgemein	176
b) IR- und Raman-Spektren	176
c) Massenspektren	177
d) NMR-Spektren	177
V. Ge(II)-Verbindungen	177
VI. Ge-C-Verbindungen	177
VII. Ge-H-Verbindungen	178
VIII. Ge-Hal- und Ge-Pseudohal-Verbindungen	178
IX. Ge-O- und Ge-S-Verbindungen	179
X. Ge-N- und Ge-P-Verbindungen	179
XI. Ge-Metall-Verbindungen	179
XII. Ge-Übergangsmetall-Verbindungen	180

Inhalt

1. Nomenklatur	191
2. Struktur und Reaktivität	192
3. Toxikologie	196
4. Technische Anwendung	198
 A. Herstellung	 200
I. Organo-zinn(II)-Verbindungen	203
II. Tetraorgano-zinn-Verbindungen	207
a) Symmetrische Tetraorgano-zinn-Verbindungen	207
1. aus Zinn-Legierungen und Alkylhalogeniden	208
2. aus Zinn(IV)-halogeniden und Alkyl-halogeniden in der Salzschnmelze	209
3. aus anorganischen Zinn-Verbindungen und Organo-metall-Verbindungen mit Metallen der I., II. und III. Gruppe des periodischen Systems	211
α) mit Organo-lithium-Verbindungen	211
β) mit Organo-natrium-Verbindungen	212
γ) mit Organo-magnesium-Verbindungen	214
δ) mit Organo-aluminium-Verbindungen	216
4. aus Organo-zinn-chalkogen-Verbindungen	218
α) und Organo-lithium-Verbindungen	218
β) und Organo-magnesium-Verbindungen	219
5. aus Organo-zinn-halogeniden	219
α) und Grignard-Verbindungen	219
β) und Diazo-Verbindungen	220
6. aus anderen Tetraorgano-zinn-Verbindungen	220
α) aus unsymmetrischen durch Transmetallierungsreaktionen	220
β) aus symmetrischen durch Substitution bzw. Abwandlung der funktionellen Gruppen ..	220
7. durch spezielle Umsetzungen	221
b) Unsymmetrische Tetraorgano-zinn-Verbindungen	221
1. aus anorganisch substituierten Organo-zinn-Verbindungen der allgemeinen Formel $R_{4-n}SnX_n$	223
α) und Organo-lithium-Verbindungen	223
β) und Organo-natrium (-kalium)-Verbindungen	226
γ) und Grignard-Verbindungen	228
γ_1) einfache Umsetzung	228
γ_2) Umsetzung gekoppelt mit Halogenierung	232
δ) und Organo-zinn-Verbindungen	234
ϵ) und Organo-quecksilber-Verbindungen	235
ζ) und Organo-aluminium-Verbindungen	236
2. aus Triorgano-zinn-metall-Verbindungen	237
3. aus Organo-zinn-wasserstoff-Verbindungen und ungesättigten Verbindungen	239
α) Alken- und Alkin-Hydrostannierung	239
β) Hydrostannierung von Diazo-Verbindungen	244
4. aus Organo-zinn-sauerstoff- bzw. -schwefel-Verbindungen und Alkinen	244
5. aus Organo-zinn-aminen und CH-aciden Verbindungen	244
6. aus anderen Tetraorgano-zinn-Verbindungen	245
α) durch Redistributionsreaktion	245
β) Substitution bzw. Umwandlung funktioneller Gruppen am Kohlenstoff-Gerüst	246
c) Stanna-cycloalkane und -alkene	247
1. durch thermische Zersetzung der 1, ω -Bis-[triorgano-zinn]-alkane	248
2. aus Zinn(IV)-chlorid	248

α) und Organo-dilithium-Verbindungen	248
β) und 1, ω -Bis-[halogen-magnesium]-alkanen	249
γ) und 1, ω -Bis-[diorgano-aluminium]-alkanen	249
3. aus Diorgano-zinn-dihydriden und Alkenen bzw. Alkinen	250
4. aus Diorgano-zinn-dihalogeniden	251
α) und Organo-dilithium-Verbindungen	251
β) und Bis-[halogen-magnesium]-Verbindungen	253
γ) und Bis-[diorgano-aluminium]-Verbindungen	254
5. durch Eliminierungs- und Austauschreaktionen	254
6. durch Cyclisierung unsymmetrischer funktioneller Tetraorgano-zinn-Verbindungen	254
III. Organo-zinn-hydride	255
a) aus Natrium- bzw. Kalium-zinn-trihydrid und Alkyl(Aryl)-halogeniden	255
b) aus Organo-zinn-halogeniden	256
1. und Natrium-tetrahydrido-borant	256
2. und Lithium-tetrahydrido-aluminat	256
3. und Diorgano-aluminium-hydriden	258
4. und Organo-zinn-hydriden (Umhydrierungsreaktionen)	259
c) aus Organo-zinn-sauerstoff-Verbindungen und Metall-hydriden	259
1. aus Organo-zinn-methanolaten und Diboran	259
2. aus Organo-zinn-alkanolaten und Diorgano-aluminium-hydriden	260
3. aus Organo-zinn-oxiden bzw. -alkanolaten und Poly-(alkyl-hydrido-siloxanen)	260
4. aus Bis-[triorgano-zinn]-oxiden	262
5. durch Disproportionierung von Triorgano-zinn-formiaten	262
d) aus Organo-zinn-stickstoff-Verbindungen und Diboran bzw. Diorgano-aluminium-hydriden	263
e) aus Organo-zinn-metall-Verbindungen durch Solvolyse	263
1. aus Organo-zinn-natrium-(bzw. -lithium)-Verbindungen	263
2. aus Organo-zinn-magnesium-Verbindungen	264
f) aus Organo-zinn-dihydriden und Olefinen	264
IV. Organo-zinn-deuteride	264
V. Organo-zinn-halogenide bzw. -pseudohalogenide	265
a) aus metallischem Zinn und Organohalogeniden (Direktsynthese)	266
b) aus anorganischen Zinn(II)-Verbindungen	271
1. und Organohalogeniden	271
2. und Organo-quecksilber-, thallium- und -blei-Verbindungen	273
c) aus anorganischen Zinn(IV)-Verbindungen	274
1. und Organo-lithium-, magnesium- und -aluminium-Verbindungen	274
2. und Tetraorgano-zinn-Verbindungen	275
3. und Organo-zinn-halogeniden	278
4. und Bis-[triorgano-zinn]-oxiden	279
5. und polymeren „Diorgano-zinn“-Verbindungen	279
6. und Diazo-Verbindungen	279
d) aus Tetraorgano-zinn-Verbindungen	280
1. und Halogenen	280
2. und Halogenwasserstoffen	281
3. und Organo-zinn-halogeniden	282
e) aus Organo-zinn-hydriden	282
f) aus Organo-zinn-halogeniden bzw. -pseudohalogeniden	283
1. durch Halogen-Austausch	283
2. durch Abwandlung der Isocyan-Gruppe	284
3. durch spezielle Umsetzungen	284
g) aus Organo-zinn-sauerstoff-Verbindungen	284
1. und Halogenwasserstoffen bzw. Cyanwasserstoff	284
2. und Ammoniumhalogenid	285
3. und Silicium-pseudohalogeniden	286
h) aus Organo-zinn-stickstoff-Verbindungen	286
i) aus Hexaorgano-dizinn-Verbindungen und Halogenen	287
j) aus dem polymeren „Diorgano-zinn“	288

VI. Organo-zinn-sauerstoff-Verbindungen	288
a) Organo-zinn-carboxylate, -sulfonate und Ester anorganischer Säuren (außer Halogeniden und Pseudohalogeniden)	288
1. aus Tetraorgano-zinn-Verbindungen	289
α) und Carbonsäuren	289
β) und Quecksilber(I)-Salzen der Carbonsäuren	291
γ) und Schwefeldioxid bzw. -trioxid (Sn-C-Insertion)	292
2. aus Organo-zinn-hydriden und Säuren	293
3. aus Organo-zinn-halogeniden	294
α) und Carbonsäuren	294
β) und Metallsalzen	295
γ) und Lactonen	297
4. aus Organo-zinn-sauerstoff-Verbindungen	297
α) und Carbonsäuren	297
β) und Sulfon- bzw. Phosphinsäuren	298
γ) aus Dialkyl-zinn-dicarboxylaten und Diazomethan	299
5. aus Hexaorgano-dizinn-Verbindungen	299
6. durch spezielle Reaktionen	299
b) Triorgano-zinn-hydroxide und Bis-[triorgano-zinn]-oxide	300
1. durch Umwandlung von Bis-[triorgano-zinn]-oxiden und Triorgano-zinn-hydroxiden ineinander	300
2. aus Tetraorgano-zinn-Verbindungen und Carbonsäuren	300
3. durch Hydrolyse der Triorgano-zinn-halogenide in alkalischem Medium	301
4. durch Hydrolyse bzw. Solvolyse von Triorgano-zinn-stickstoff-Verbindungen	302
5. durch Oxidation von Tetraorgano-zinn, Hexaorgano-dizinn und Triorgano-zinn-hydriden	303
c) Diorgano-zinn-oxide und Diorgano-zinn-hydroxide	304
1. durch Hydrolyse von Diorgano-zinn-Verbindungen	305
α) vollständige Hydrolyse	305
β) partielle Hydrolyse	306
2. durch Oxidation von Organo-zinn-Verbindungen	308
3. aus Bis-[triorgano-zinn]-oxiden	309
α) durch Disproportionierung	309
β) und Diorgano-zinn-dihydriden	309
γ) und Quecksilber(II)-halogeniden	309
d) Monoorgano-zinn-hydroxy-oxide („Stannonsäuren“)	310
1. aus Natrium- oder Kalium-stannat(II) und Alkylhalogeniden	311
2. durch alkalische Hydrolyse von Monoorgano-zinn-Verbindungen	311
e) Organo-zinn-alkanolate	312
1. aus Diorgano-zinn(II)- bzw. Tetraorgano-zinn-Verbindungen	313
α) und Alkoholen	313
β) und Aldehyden bzw. Ketonen	313
γ) und β -Oxo-carbonsäureester	314
δ) und organischen Peroxiden	314
2. aus Organo-zinn-hydriden	314
α) und Carbonyl-Verbindungen	314
β) und organischen Peroxiden	315
γ) und Dialkoxy-diimiden	316
3. aus Organo-zinn-halogeniden	316
α) und Alkalimetallalkanolaten	316
β) und Lactonen	318
γ) und Alkalimetallamiden	318
4. aus Bis-[triorgano-zinn]-oxiden	318
α) und Dialkylcarbonaten	318
β) und Alkoholen	319
γ) und Ketonen	319
5. aus Diorgano-zinn-oxiden	319
α) und Alkoholen	319
β) und Glykolen	320
γ) und Bis- bzw. Tris-[2-hydroxy-äthyl]-aminen	321
6. aus Organo-zinn-alkanolaten (Austausch der Alkoxy-Gruppe)	322
7. aus Organo-zinn-schwefel-Verbindungen	324

8. aus Organo-zinn-stickstoff-Verbindungen	325
α) und Alkoholen	325
β) und Oxirane (Epoxiden)	326
9. aus Hexaorgano-dizinn bzw. Organo-zinn-Lithium und organischen Peroxiden	326
10. aus Hexaorgano-dizinn-Verbindungen und Ketonen durch Photolyse	326
f) Organo-zinn-peroxide	327
1. aus Organo-zinn-hydriden und Alkylhydroperoxiden	327
2. aus Organo-zinn-halogeniden	327
α) und Hydrogenperoxid	327
β) und Alkalimetall-alkylperoxiden	327
3. aus Triorgano-zinn-hydroxiden bzw. Bis-[triorgano-zinn]-oxiden	328
4. aus Diorgano-zinn-oxiden und Alkyl-hydroperoxiden	329
5. aus Organo-zinn-alkanolaten	329
α) und Hydrogenperoxiden	329
β) und Alkylhydroperoxiden	330
6. aus Organo-zinn-stickstoff-Verbindungen	331
g) (Organo-zinn)-(organo-metall)-oxide	331
1. aus Organo-zinn-halogeniden	332
α) und Organometall-halogeniden unter Anwendung einer gemeinsamen Hydrolyse	332
β) und Organometall-alkalimetall-olaten	332
2. aus Triorgano-zinn-hydroxiden bzw. Bis-[triorgano-zinn]-oxiden	333
α) und Alkyl-metall-Verbindungen	333
β) und Organometall-hydriden	333
γ) und Organoelement-hydroxiden	333
3. aus Diorgano-zinn-oxiden und Organometall-halogeniden	334
VII. Organo-zinn-thio(-seleno, -telluro)-Verbindungen	335
a) Organo-zinn-acylthio(-seleno, -telluro)late	335
1. aus Organo-zinn-halogeniden	335
α) und Ammonium- bzw. Piperidinium-Salzen der Dithiocarboxylate	335
β) und Alkalimetallsalzen der N,N-Diorgano-dithiocarbamate	336
2. aus Organo-zinn-carboxylaten und Thiocarbonsäuren	337
3. aus Bis-[triorgano-zinn]-sulfiden durch Einschiebung (Insertion) von Schwefeldioxid	337
4. aus Organo-zinn-stickstoff- bzw. -phosphor-Verbindungen und Kohlenstoffdisulfid bzw. Kohlenstoffoxidsulfid	337
5. aus Organo-zinn-lithiumthiolaten und Carbonsäure-halogeniden	338
b) Bis-[triorgano-zinn]-sulfide(-selenide, -telluride)	339
1. aus Triorgano-zinn-hydriden	339
α) und elementarem Schwefel (Selen, Tellur)	339
β) und reaktivem Schwefel (Selen, Tellur) in den organischen Verbindungen	339
2. aus Triorgano-zinn-halogeniden	340
α) und elementarem Schwefel	340
β) und Alkalimetall-sulfiden (-seleniden, -telluriden)	340
γ) und sonstigen Verbindungen, die Schwefel, Selen oder Tellur enthalten	341
3. aus Bis-[triorgano-zinn]-oxiden und schwefelhaltigen Verbindungen	342
4. durch thermische Zersetzung instabiler Triorgano-zinn-schwefel-Verbindungen	342
c) Diorgano-zinn-sulfide (-selenide, -telluride)	343
1. aus polymerem Diorgano-zinn	343
2. aus Tetraorgano-zinn-Verbindungen und elementaren Chalkogeniden	343
3. aus Diorgano-zinn-halogeniden	344
α) und Hydrogensulfid (-selenid, -tellurid) in alkalischer Lösung	344
β) und Alkalimetall-sulfiden (-seleniden, -telluriden)	344
4. aus Diorgano-zinn-oxiden und Alkalimetall-sulfiden	345
5. durch thermische Spaltung von Bis-[alkylamino-thiocarbonylthio]-diorgano-zinn-Verbindungen	345
d) Monoorgano-zinn-sulfide (-selenide, -telluride)	346
e) Organo-zinn-thiolate (-selenate, -tellurate)	346
1. aus Tetraorgano-zinn-Verbindungen	347
α) und elementarem Chalkogen	347
β) und Alkan(Aren)-thiolen	347

2. aus Triorgano-zinn-hydriden	347
α) und Schwefel	347
β) und Thiolen bzw. Disulfonen	347
3. aus Organo-zinn-halogeniden	348
α) und Alkan(Aren)-thiolen	348
β) und Verbindungen mit reaktivem Schwefel	350
4. aus Organo-zinn-oxiden und Alkan(Aren)-thiolen	351
5. aus Organo-zinn-alkanolaten	352
α) und Alkan(Aren)-thiolen (selenolen)	352
β) und Thiocarbonsäure-S-ester bzw. -amiden	353
6. aus Triorgano-zinn-phosphor-Verbindungen und Diäthyl-disulfid	353
VIII. Organo-zinn-stickstoff-Verbindungen	353
a) aus Organo-zinn-hydriden	355
1. und N=Y- bzw. N=C-Verbindungen	355
2. und Aryl-aziden bzw. Nitrilen	356
b) aus Organo-zinn-halogeniden	356
1. und Alkalimetall-Stickstoff-Verbindungen	356
2. und cyclischen Organo-zinn-stickstoff-Verbindungen	358
c) aus Triorgano-zinn-aziden	358
1. und -C $\equiv$ Y-Verbindungen	358
2. und Phosphinen bzw. (Alkyl-amino)-phosphinen	359
d) aus Organo-zinn-sauerstoff-Verbindungen	360
1. durch Addition ungesättigter, stickstoffhaltiger Verbindungen	360
2. und Verbindungen mit aktivem Wasserstoff am Stickstoff	361
3. unter Austausch der Sauerstoff-Gruppe am Zinn	362
e) aus Organo-zinn-stickstoff-Verbindungen	363
1. durch Additions-Reaktionen	363
α) Addition von anorganischen Verbindungen	363
β) Addition von ungesättigten, stickstoffhaltigen, organischen Verbindungen	364
2. durch Transaminierungs-Reaktionen	364
f) aus Organo-zinn-phosphor-Verbindungen und Aziden	367
g) aus Organo-zinn-Verbindungen der Metalle	367
h) aus organischen Dizinn-Verbindungen	368
IX. Organo-zinn-Verbindungen von Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut	368
a) aus Tetraorgano-zinn und elementarem Phosphor	369
b) aus Organo-zinn-hydriden	370
1. mit einer Phosphin-Gruppe in der Seitenkette	370
2. und Tris-[triorgano-germanium]-stibinen bzw. -bismutinen	370
c) aus Organo-zinn-halogeniden	370
1. und Phosphinen, Arsinen, Stibinen	370
2. und Alkalimetall-organo-phosphiden (-arsiden, -stibiden)	372
3. und Diorganophosphin-trimethyl-silicium	374
4. und Halogen-phosphinen in Gegenwart von Magnesium	374
d) aus Organo-zinn-sauerstoff-Verbindungen und Phosphinen	374
e) aus Organo-zinn-stickstoff-Verbindungen und Organo-phosphinen bzw. -arsinen	375
f) aus Organo-zinn-lithium und Organo-phosphor (-arsen, -antimon, -wismut)-halogeniden	375
g) aus (Lithium-phosphino)-triorgano-zinn-Verbindungen und Organo-element-halogeniden von Germanium und Blei (gemischte Verbindungen)	376
X. Organo-zinn-metall-Verbindungen	377
(ausgenommen Metalle der IV., V. und VI. Hauptgruppen des Periodischen Systems)	
a) Organo-zinn-alkalimetall-Verbindungen	377
1. aus Zinn(II)-halogeniden und Organo-metall-Verbindungen	378
2. aus Organo-zinn-Verbindungen und Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak	378
3. aus Organo-zinn-Verbindungen und Alkalimetallen in Tetrahydrofuran	380
4. aus Organo-zinn-Verbindungen und Organo-alkalimetallen	381
b) Organo-zinn-Verbindungen der Metalle in der II.-III. Hauptgruppe und II.-IV. Nebengruppe des Periodensystems	382

1. aus Organo-zinn-hydriden und Organo-metall-Verbindungen	382
2. aus Organo-zinn-halogeniden und Organo-metall-metall-Verbindungen	385
3. aus Organo-zinn-sauerstoff-Verbindungen	386
4. aus Organo-zinn-lithium- bzw. -natrium-Verbindungen und Organo-metall-Verbindungen	186
c) Organo-zinn-Verbindungen der Metalle der V.–VIII. Nebengruppen des Periodischen Systems	387
1. aus Tetraorgano-zinn-Verbindungen	388
2. aus Organo-zinn-hydriden	389
3. aus Organo-zinn-halogeniden	389
α) und neutralen Metall-Komplexen	389
β) und anionischen Metall-Komplexen	390
γ) und Metall-Komplexen über Metall-Grignard-Verbindungen	392
δ) und Metall-Komplexen in Gegenwart von Natrium-tetrahydrido-borat	392
4. aus Organo-zinn-sauerstoff-Verbindungen	393
5. aus Organo-zinn-stickstoff-Verbindungen	393
6. aus Organo-zinn-lithium-Verbindungen	394
7. aus Hexaorgano-dizinn-Verbindungen	394
8. aus Organo-zinn-metall-Verbindungen durch Austausch der Reste am Zinn-Atom	395
α) durch Umsetzung mit Halogenen bzw. Halogenwasserstoffen	395
β) durch Umsetzung mit Grignard-Verbindungen	395
γ) durch Umsetzung mit anderen Mitteln	396
XI. Organo-zinn-silicium-, -germanium- und -blei-Verbindungen	396
a) aus Organo-zinn-hydriden	397
1. und Organo-germanium-amiden bzw. aus Organo-germanium-hydrid und Organo-zinn-amiden	397
2. und Organo-metall(IV)-lithium-Verbindungen	399
b) aus Organo-zinn-chloriden	399
1. und Organo-metall(IV)-kalium-Verbindungen	399
2. und Organo-metall(IV)-quecksilber-Verbindungen	400
c) aus Organo-zinn-sauerstoff- bzw. -stickstoff-Verbindungen	400
d) aus Organo-zinn-lithium-Verbindungen	400
1. und Metall-chloriden	400
2. und Organo-metall(IV)-chloriden	401
XII. Organische Zinn-Zinn-Verbindungen	401
a) aus metallischem Zinn und seinen anorganischen Verbindungen	402
b) aus Organo-zinn-hydriden	403
1. durch katalytische Wasserstoff-Abspaltung	403
2. und Organo-zinn-halogen- bzw. -pseudohalogen-Verbindungen	405
3. und Organo-zinn-sauerstoff- bzw. -schwefel-Verbindungen	406
4. und Organo-zinn-stickstoff-Verbindungen	406
5. und metallorganischen Verbindungen	409
6. und reduzierbaren organischen Verbindungen	410
α) Olefine	410
β) Carbonsäuren, Aldehyde und Ketone	410
γ) Azoverbindungen	411
c) aus Organo-zinn-halogeniden	412
1. und metallischem Natrium bzw. Organo-zinn-natrium	412
α) in flüssigem Ammoniak	412
β) in organischen Lösungsmitteln	412
2. und Organo-zinn-lithium	413
3. und Grignard-Verbindungen	413
4. durch polarographische Reduktion	414
d) aus Organo-zinn-alkalimetall-Verbindungen	414
1. aus Organo-zinn-lithium-Verbindungen	414
α) und Zinn(II)- bzw. Zinn(IV)-halogeniden	414
β) unter Einsatz von Wasser, Kohlendioxid oder Trimethyl-silicium-chlorid	415
2. aus Organo-zinn-natrium-Verbindungen	415
e) aus anderen Organo-polyzinn-Verbindungen	416

XIII. Molekulare und ionische Komplexe von Organo-zinn-Verbindungen	417
a) Komplexe des Tetraorgano-zinns	419
1. Molekulare Komplexe	419
2. Ionische Komplexe	420
b) Komplexe des Triorgano-zinns	420
1. Molekulare Komplexe	420
α) Triorgano-zinn-Verbindungen als Lewis-Basen	421
β) Triorgano-zinn-Verbindungen als Lewis-Säuren	421
2. Ionische Komplexe	423
α) Kationische Komplexe	423
β) Anionische Komplexe	424
c) Komplexe der Diorgano- und Monoorgano-zinn-Verbindungen	425
1. Molekulare Komplexe	425
2. Ionische Komplexe	427
α) Kationische Komplexe	427
β) Anionische Komplexe	429
XIV. Makromolekulare Organo-zinn-Verbindungen	430
a) Makromolekulare Verbindungen mit Zinn in der Hauptkette	431
1. aus Tetraorgano-zinn-Verbindungen	431
α) durch Polymerisation der ungesättigten Reste	431
β) durch Epoxidierung	431
2. aus Organo-zinn-dihydriden	432
α) und Dienen bzw. Alkinen	432
β) und speziellen Verbindungen	436
3. aus Organo-zinn-dihalogeniden	436
α) und Diaminen	436
β) und Alkalimetallsalzen von Dicarbonsäuren	437
γ) und ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Alkalimetallen	439
δ) und speziellen Verbindungen	440
4. aus Diorgano-zinn-sauerstoff-Verbindungen	440
α) und Dicarbonsäuren	440
β) und Thioglykol-Verbindungen	440
5. aus Triorgano-zinn-aminen und ungesättigten Aldehyden	441
b) Polymere mit Organo-zinn-Gruppen in der Nebenkette	441
1. durch Polymerisation und Copolymerisation von einen ungesättigten Rest enthaltenden Tetraorgano-zinn-Verbindungen	442
α) Homopolymerisation	442
β) Copolymerisation	442
2. aus Triorgano-zinn-halogeniden und Alkalimetallsalzen der Acryl- bzw. Methacrylsäure	442
3. aus Triorgano-zinn-sauerstoff-Verbindungen allein oder unter Anwendung von Copolymerisaten	443
B. Umwandlung	444
I. Reaktionen unter Eliminierung aller Sn-C-Bindungen	444
a) Pyrolyse	444
b) Hydrierung	445
c) Oxidation	446
d) Reaktionen mit Halogenwasserstoffen bzw. Halogenen	447
e) Reaktionen mit Carbonsäuren, Alkoholen und Phenolen	447
f) Reaktionen mit Elementen der VI., V. und III. Hauptgruppe des Periodischen Systems	448
g) Reaktionen mit Quecksilber- und Thallium-Verbindungen	449
h) Reaktionen mit anderen anorganischen Verbindungen	450
II. Organo-zinn-hydride und -deuteride als Reduktionsmittel in der präparativen Chemie	451
a) Reduktion der Zentralatome von anorganischen bzw. elementorganischen Verbindungen	452
1. unter Abspaltung von Substituenten am Zentralatom	452
2. unter Ersatz der Element-Halogen-Bindung durch die Element-Wasserstoff-Bindung	453

b) Hydrierung und Deuterierung von C-C-Mehrfachbindungen in α , β -Stellung zur Carbonyl- bzw. Cyan-Gruppe	453
c) Reaktionen an der Kohlenstoff-Halogen-Bindung	456
1. Aufbau der C=C-Doppelbindung aus vic. Dihalogeniden	456
2. Reduktion von Halogen-Verbindungen zu Kohlenwasserstoffen bzw. deuterierten Kohlenwasserstoffen	456
α) Reduktion von Alkyl- und Aryl-halogeniden einfacher Art (keine Stereoisomere)	457
β) Hydrierung bzw. Deuterierung von sterisch einheitlichen Halogeniden unter Erhaltung bzw. Veränderung der Konfiguration	459
γ) Hydrierung der Kohlenstoff-Halogen-Bindungen in elementorganischen Verbindungen	462
d) Reduktion der Carbonylbindung mit Organo-zinn-hydriden bzw. -deuteriden	462
1. Reduktion der Aldehyde und Ketone zu den entsprechenden Alkoholen	462
α) unter Einsatz von Diorgano-zinn-dihydriden	463
β) unter Einsatz von Triorgano-zinn-hydriden und -deuteriden	466
2. Reduktion von Carbonsäure-halogeniden	468
III. Zinn-Kohlenstoff-, Zinn-Sauerstoff-, Zinn-Schwefel-, Zinn-Stickstoff- oder Zinn-Metall-Verbindungen als Hilfsmittel in der organischen Chemie	470
a) Tetraorgano-zinn als Hilfsmittel	470
1. sym. Tetraorgano-zinn-Verbindungen	470
2. unsym. Tetraorgano-zinn-Verbindungen	471
α) Tetraalkyl-zinn-Verbindungen	472
β) Triorgano-alkenyl-zinn-Verbindungen	473
γ) Triorgano-alkin-(1)-yl-Verbindungen	475
δ) Organo-aryl- bzw. -heteroaryl-zinn-Verbindungen	476
b) Organo-zinn-sauerstoff-Verbindungen als Hilfsmittel	478
1. Alkoxy-organo-zinn-Verbindungen	478
α) acide Spaltung	478
β) thermische Spaltung	479
γ) alkylierende und veresternde Spaltung	480
δ) dehydrierende Spaltung	481
ϵ) sonstige Austauschreaktionen	481
2. Acyloxy-organo-zinn-Verbindungen	482
3. heterocyclische Organo-zinn-sauerstoff-Verbindungen	483
c) Organo-zinn-schwefel-Verbindungen als Hilfsmittel	484
d) Organo-zinn-stickstoff-Verbindungen als Hilfsmittel	485
1. Dialkylamino-triorgano-zinn-Verbindungen und Bis-[triorgano-zinn]-alkyl-amine	485
α) und anorganische oder organische Halogenide	485
β) und Aldehyde bzw. Ketone	486
γ) und Carbonsäure-Derivate	486
2. Bis-[triorgano-zinn]-carbodiimide	487
3. andere Organo-zinn-stickstoff-Verbindungen	487
e) Übergangsmetallkomplexe von Organo-zinn-Verbindungen als Hilfsmittel	489
f) Hexaorgano-dizinn-Verbindungen als Hilfsmittel	489

C. Strukturaufklärung und Analyse der Organo-zinn-Verbindungen 490

I. Strukturaufklärung	490
a) Besonderheiten der IR-, Mössbauer- und NMR-Spektroskopie	490
1. IR-Spektren	490
α) Sn-C-Valenzschwingungen	490
β) Sn-Hal-Valenzschwingungen	491
γ) Sn-O-Valenzschwingungen	491
2. Mössbauer-Spektrometrie	493
3. Kernmagnetische Resonanz (NMR)-Spektrometrie	495
b) Eine Auswahl zur Lösung einiger Strukturprobleme	498
1. Sn-C-Abstände	498
2. Organo-zinn(II)-Verbindungen (Di- und Tri-Koordination des Zinnatoms)	498

3. Strukturelle Besonderheiten einiger Organo-zinn-Verbindungen	500
α) mit tetrakoordiniertem Zinn	500
β) mit pentakoordiniertem Zinn	501
γ) mit hexakoordiniertem Zinn	504
δ) mit heptakoordiniertem Zinn	504
4. Lösung zur <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Konfiguration schwieriger Fälle	505
II. Analyse	506
a) Elementaranalyse	506
1. Zinn-Bestimmung	506
α) Gravimetrisch als Zinn(IV)-oxid	506
β) maßanalytisch	506
γ) photometrisch	507
2. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff	508
3. Halogen-Bestimmung	508
4. Schwefel-Bestimmung	508
b) Gruppenanalyse	509
1. Hydrid-Bestimmung	509
2. Bestimmung der Zinn-Zinn-Bindungen	511
3. Bestimmung der C-C-Mehrfachbindungen	511
4. Bestimmung der Zinn-Sauerstoff-Bindungen in Bis-[triorgano-zinn]-oxiden und Tri- organo-zinn-hydroxiden	512
c) Bestimmung einzelner Verbindungen in Organo-zinn-Gemischen	512
1. Gas-Chromatographie	513
2. Anwendung chemischer Trennungsmittel	514
3. Dünnschicht-Chromatographie	515
4. Säulen-Chromatographie	517
5. Papier-Chromatographie	518
D. Bibliographie	518
I. Monographien	518
II. Themenspezifische Übersichtsartikel	519
III. Handbücher, Sammelwerke, Jahresübersichten, Tagungsunterlagen	521