

## ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ

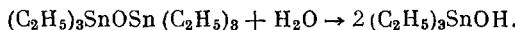
*Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелев, С. П. Калинина,  
Г. И. Кузнецова, Л. В. Лайне, Л. В. Червова,  
А. И. Борисова, В. В. Борисенко*

Ранее [1, 2] нами была установлена возможность получения, полимеризации и сополимеризации оловоорганических триалкилстанилметакрилатов и диалкилстанилендиметакрилатов. В настоящем сообщении описаны синтезы триалкил(арил)станилметакрилатов  $R_3SnOCOC(CH_3)=CH_2$  и диалкил(арил)станилендиметакрилатов  $R_2Sn[OCOC(CH_3)=CH_2]_2$ , где R равно от  $CH_3$  до  $C_8H_{17}$  и  $C_6H_5$ ; установлено, что указанные соединения полимеризуются и сополимеризуются с непредельными соединениями — метилметакрилатом, стиролом, циклопентадиеном и другими мономерами.

Наряду с указанными соединениями нами были получены триметил-, трифенилстанинолы, а также гексаалкил(арил)станиксиды  $R_3SnOSnR_3$ : гексапропил-, гекса-*n*-бутил-, гексаизобутил-, гексаизомил-, гексагексил-, гексагептил-, гексаоктилстаниксиды. Перечисленные гексаалкилстаниксиды синтезированы впервые. Некоторые физико-химические свойства синтезированных гексаалкил(арил)станиксидов приведены в табл. 1.

Триметил- и триэтилстанинолы представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в воде, эфире, не растворимые в петролейном эфире, хлороформе. Трипропил-, три-*n*-бутил-, триизобутилстанинолы, а также высшие оксипроизводные являются неустойчивыми соединениями и легко дегидратируются с образованием соответствующих гексаалкил(арил)станиксидов  $R_3SnOSnR_3$ . Получение индивидуального три-*n*-бутилстанинола, как это указано в недавно опубликованном сообщении [3], представляется сомнительным. Многократными синтезами, элементарным анализом и определением молекулярного веса в бензоле и диоксане нами установлено, что продуктом гидролиза  $(n-C_4H_9)_3SnX$  является гекса-*n*-бутилстаниксид  $(n-C_4H_9)_3SnOSn(n-C_4H_9)_3$ , а не три-*n*-бутилстанинол  $(n-C_4H_9)_3SnOH$ , как это предположил Котон [3]. Подобные превращения наблюдались нами и в случае гидролиза трипропил-, триизобутил-, триамил-, тригексил-, тригептил- и триоктилбромостанинанов. Результаты анализов приведены в табл. 1.

Гексаалкилстаниксиды — жидкости, растворимые в обычных органических растворителях. Гексаметилстаниксид в индивидуальном виде не получен, но другие представители получаются легко, являются устойчивыми соединениями и перегоняются в вакууме без разложения. Гексаэтилстаниксид взаимодействует с водой с образованием триэтилстанинола:



Высшие гексаалкилстаниксиды с водой не реагируют. Нами установлено, что при гидролизе триалкил(арил)галоидстанинанов водными растворами щелочей наблюдается реакция диспропорционирования. Так, вместо ожидаемых триалкил(арил)станинолов образуются диалкил(арил)станины, гексаалкил(арил)станиксиды и тетраалкил(арил)станины:

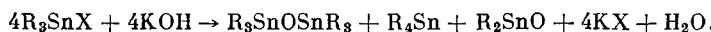


Таблица 1

## Физико-химические свойства гексаалкил(арил)станиксидов

Формула	Т. кип., °С (м.m)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Выхол. % от теории	MRD		C	Аналит., %		Sn	Мол. вес
					выч.	найд.		выч.	найд.		
$(C_2H_5)_3SnOSn(C_2H_5)_3$	156—158(28)	1,4965	1,3774	90,84	90,73	42,14	7,95	8,26	46,89	46,37	495,5 в диоксане
$(n-C_3H_7)_3SnOSn(n-C_3H_7)_3$	148(3)	1,4915	1,2514	118,62	118,07	42,38	7,97	8,13	45,68	40,32	514,92
$(n-C_4H_9)_3SnOSn(n-C_4H_9)_3$	186,5—187(3)	1,4862	1,1715	30,0	146,36	40,47	79,82	48,35	8,99	40,01	533,90 в бензole
$(n-C_6H_{11})_3SnOSn(n-C_6H_{11})_3$	165,3(3)	1,4860	1,1744	28,0	146,07	45,72	48,23	48,35	9,00	40,49	550,4
$(n-C_8H_{15})_3SnOSn(n-C_8H_{15})_3$	188(2)	1,4803	1,1067	31,0	174,2	174,6	8,97	9,13	40,03	39,82	502,2 в бензole
$(n-C_9H_{13})_3SnOSn(n-C_9H_{13})_3$	248—250(2)	1,4820	1,0888	29,5	201,96	201,01	59,90	59,44	10,74	40,69	408,9 в бензole
$(n-C_7H_{15})_3SnOSn(n-C_7H_{15})_3$	277—278(2)	1,4862	1,0506	26,3	229,6	230	59,71	28,43	27,97	665,1 в бензole	708

Эта реакция может являться способом получения диалкил(арил)-станинонов  $R_2SnO$  и гексаалкил(арил)станиксидов  $R_3SnOSnR_3$ .

Диалкил(арил)станиноны представляют собой белые, аморфные вещества, не растворимые в воде и органических растворителях. Диалкил(арил)станиноны и гексаалкил(арил)станиксиды являются весьма реакционноспособными веществами. Они легко взаимодействуют с ненасыщенными кислотами, например с метакриловой, с образованием соответствующих оловоорганических метакрилатов.

Андерсон [4], исследуя взаимодействие гексаэтилстаниксида с рядом органических кислот, предполагал, что метакриловая кислота полимеризовалась бы в условиях реакции с гексаэтилстаниксидом, но не проверил это предположение экспериментом. Нами установлено, что указанное взаимодействие протекает очень легко и при этом получаются различные триалкилстанилметакрилаты, в зависимости от взятых в реакцию гексаалкилстаниксидов. Некоторые свойства полученных оловоорганических метакрилатов указаны в табл. 2.

Установлено, что триалкил(арил)станиолы и диалкил(арил)станиноны также взаимодействуют с метакриловой кислотой с образованием соответствующих триалкил(арил)станилметакрилатов и диалкил(арил)станиллендиметакрилатов.

Оловоорганические моно- и ди- метакрилаты легко полимеризуются и сополимеризуются с непредельными мономерами. Свойства оловоорганических полимеров и сополимеров с метилметакрилатом указаны в табл. 3. Термомеханические свойства полученных полимеров и сополимеров представлены на рисунках (а и б).

Из рисунков видно, что сополимеры дибутилстаниллендиметакрилата и диэтилстаниллендиметакрилата с метилметакрилатом имеют область высоких деформаций выше 200°.

Таблица 2

**Физико-химические свойства триалкил(арил)станилметакрилатов**  
 $R_3SnOCOC(CH_3)=CH_2$  и диалкил(арил)станиллендиметакрилатов  
 $R_2Sn[OCOC(CH_3)=CH_2]_2$

Формула (MA=OCOC(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub> )	T. пл. °C	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MRD		Выход, % от теории	Анализ, %			
				выч.	найд.		С		H	
				найд.	выч.		найд.	выч.	найд.	выч.
$(CH_3)_3SnMA^*$	110	—	—	—	—	72,1	33,90	33,94	33,78	5,60
$(C_2H_5)_3SnMA$	75,0	—	—	—	—	81,0	—	—	—	5,52
$(n-C_3H_7)_3SnMA^1$	48,5	—	—	—	—	83,0	47,03	46,81	46,86	8,07
$(n-C_4H_9)_3SnMA^4$	17,0	1,4805	1,5651	92,87	92,23	78,0	—	—	—	5,66
$(iso-C_4H_9)_3SnMA^1$	10,0	1,4804	1,5649	92,87	92,20	80,0	—	—	—	—
$(iso-C_6H_{11})_3SnMA^1$	15,0	1,4790	1,0999	107,1	107,5	78,5	—	—	—	—
$(n-C_6H_{11})_3SnMA^1$	19,0	1,4820	1,0688	120,2	120,2	79,0	—	—	—	—
$(n-C_7H_{15})_3SnMA^1$	23,0	1,4844*	1,0599*	134,9	135,4	77,0	—	—	—	—
$(C_6H_5)_3SnMA^5$	86,0	—	—	—	—	65,6	—	—	—	—
$(CH_3)_2Sn(MA)^2$	141,0	—	—	—	—	70,6	—	—	—	—
$(C_2H_5)_2Sn(MA)^2$	137,0	—	—	—	—	79,9	—	—	—	—
$(n-C_3H_7)_2Sn(MA)^2$	61,0	—	—	—	—	81,0	45,44	45,54	44,86	6,69
$(n-C_4H_9)_2Sn(MA)^2$	50,0	—	—	—	—	85,0	—	—	—	6,48
$(iso-C_4H_9)_2Sn(MA)^2$	36,0	—	—	—	—	82,0	—	—	—	—
$(iso-C_6H_{11})_2Sn(MA)^2$	75,0	—	—	—	—	83,0	—	—	—	—
$(n-C_7H_{15})_2Sn(MA)^2$	21,0	—	—	—	—	76,7	54,92	54,78	54,26	7,82
$(n-C_6H_{11})_2Sn(MA)^2$	—	1,4939	1,1981	112,4	111,9	79,7	—	—	—	8,2
$(C_6H_5)_2Sn(MA)^2$	—	—	—	—	—	73,0	—	—	—	—

\* Получены впервые. <sup>2</sup> По литературным данным т. пл. 140–142° [6]. <sup>3</sup> По литературным данным т. пл. 122° [3]. <sup>4</sup> По литературным данным т. пл. 20–22° [3]. <sup>5</sup> По литературным данным т. пл. 91–92° [3]. \*  $n_D^{24}$ ;  $d_4^{20}$

Таблица 3

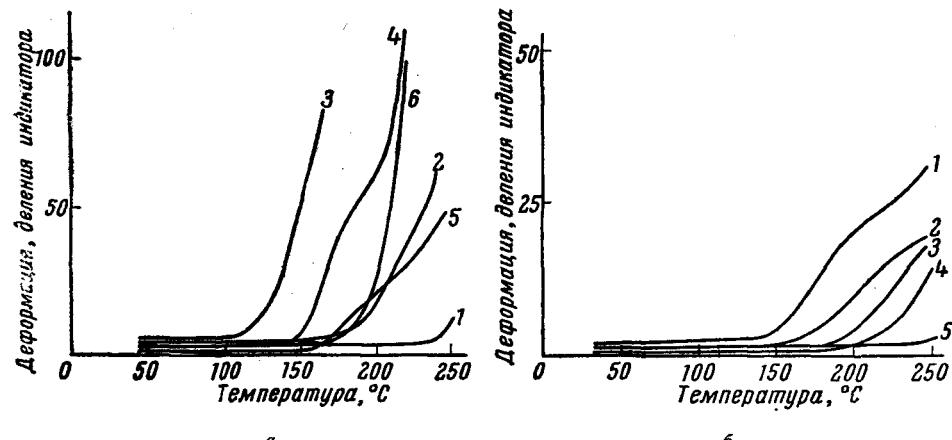
**Физико-химические свойства оловоорганических полимеров и сополимеров**

Мономерные соединения	T. пл., °C	Temperatura размягчения, °C	
		полимера	сополимера
$(CH_3)_3SnOCOC(CH_3)_3 = CH_2$	110	350	195
$(C_2H_5)_3SnOCOC(CH_3)_3 = CH_2$	75,5	185	120
$(n-C_3H_7)_3SnOCOC(CH_3)_3 = CH_2$	48,5	110	100
$(C_6H_5)_3SnOCOC(CH_3)_3 = CH_2$	86	170–220	—
$(CH_3)_2Sn[OCOC(CH_3)_3 = CH_2]_2$	141	Не плавится до 350	—
$(C_2H_5)_2Sn[OCOC(CH_3)_3 = CH_2]_2$	137	То же	160–170
$(n-C_3H_7)_2Sn[OCOC(CH_3)_3 = CH_2]_2$	61	»	175
$(n-C_4H_9)_2Sn[OCOC(CH_3)_3 = CH_2]_2$	50	»	235–240

Полимеры триалкилстанилметакрилатов, например триэтилстанилметакрилат, обнаруживают высокую адгезию к стеклу и металлу.

Полимеризация и сополимеризация триметил-, триэтил-, трипропил- и трибутилстанилметакрилатов, а также диалкилстаниллендиметакрилатов, содержащих те же алкильные радикалы, проводилась нами блочным путем в присутствии инициаторов радикального типа при температурах от 60 до 160° (в зависимости от радикала) в течение 24 час.

Триалкилстанилметакрилаты  $R_3SnOCOC(CH_3) = CH_2$  и диалкилстанилендиметакрилаты  $R_2Sn[OCOC(CH_3) = CH_2]_2$ , где  $R = C_5H_{11}$ ,  $C_6H_{13}$ ,  $C_7H_{15}$  и  $C_8H_{17}$ , полимеризуются уже при комнатной температуре в отсутствие инициаторов в течение нескольких часов.



Термомеханические свойства (исследованы при помощи консистометра):  
— сополимеров триалкил(арил)станилметакрилатов с метилметакрилатом (ММА)  
1 —  $(CH_3)_3Sn(MA)$  с MMA (1 : 1); 2 —  $(C_2H_5)_3Sn(MA)$  с MMA (1 : 1); 3 —  $(C_3H_7)_3Sn(MA)$  с MMA (1 : 1); 4 — то же (5 : 95); 5 — то же (10 : 90); 6 — полимер  $(C_4H_9)_3Sn(MA)$ ;  
6 — сополимеров диалкил(арил)станилендиметакрилатов с MMA  
1 —  $(C_2H_5)_2Sn(MA)_2$  с MMA (2 : 98); 2 — то же (5 : 95); 3 — то же (10 : 90); 4 — то же (1 : 1); 5 —  $(C_4H_9)_2Sn(MA)_2$  с MMA (1 : 1)

### Экспериментальная часть

**Тетраметилстанан.** К эфирному раствору йодистого магния, полученному из 48,6 г магния и 284 г йодистого метила, добавляли при охлаждении и перемешивании 90 г четыреххлористого олова в течение 30 мин., после чего кипятили реакционную смесь в течение 2 час. Из реакционной смеси отгоняли жидкие продукты, из которых после повторного фракционирования было выделено 42 г тетраметилстанана, т. кип. 77–78°/761 мм,  $n_D^{20}$  1,4400,  $d_4^{20}$  1,2815,  $MR$  (найд.) 37,42;  $MR$  (выч.) 36,92.

**Триметилбромстанан.** В трехгорлую колбу с обратным холодильником помещали 30 г тетраметилстанана и при сильном охлаждении (сухим льдом) вводили 24 г брома. При этом выпало 33,5 г триметилбромстанана в виде игольчатых кристаллов сиреневой окраски (т. пл. 27,0°; выход 82% от теоретического).

**Триметилстаннол.** В двухгорлую колбу помещали 11 г 50%-ного водного раствора едкого натра и 20 мл эфира. При постоянном перемешивании из капельной воронки вводили 10,5 г триметилбромстанана. Образовался объемистый, хлопьевидный белый осадок, который отфильтровывали. Высущенный в вакуум-эксикаторе осадок помещали небольшими порциями в длинную пробирку с пробкой, в которой сделано отверстие, и нагревали на пламени горелки. При этом возгонялись пушистые, белые, игольчатые кристаллы триметилстаннола. Возгонку продолжали до появления капелек влаги на стенах пробирки. Невозгонянную часть осадка обрабатывали несколькими порциями воды и эфира с целью удаления бромистого натрия и остатков триметилстаннола. Оставшееся вещество являлось диметилстанноном.

Из эфирного слоя продуктов реакции после испарения эфира были выделены кристаллы триметилстаннола.

Найдено %: С 20,44; 20,31; Н 5,69, 5,49.  
 $C_3H_{10}SnO$ . Вычислено %: С 20,44; Н 5,59.

Триметилстанинол хорошо растворим в спиртах, воде, эфире, диоксане, бензоле, ацетоне, не растворим в изопентане.

Триметилстанилметакрилат. В коническую колбу помещали 1,8 г триметилстанинола и 1—2 мл воды и прибавляли 0,9 г свежеперегнанной метакриловой кислоты. Выпадал белый кристаллический осадок, который промывали несколькими порциями воды для удаления метакриловой кислоты и высушивали в вакуум-экскаторе до постоянного веса. Было получено 1,9 г триметилстанилметакрилата, т. пл. 110°; выход 76,6% от теоретического.

Триалкил(арил)станилметакрилаты, указанные в табл. 2, были получены аналогичным образом.

Триметилбутоксистанинан. К 5 г триметилстанинола добавляли 9,5 г абсолютного *n*-бутилового спирта. После фракционирования смеси была выделена фракция с т. кип. 175—176°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4575;  $d_4^{20}$  1,2656;  $MR_D$  (выч.) 52,0;  $MR_D$  (найд.) 51,55, которая являлась триметилбутоксистанинаном; выход 73% от теоретического. Триметилбутоксистанинан — бесцветная подвижная жидкость, легко гидролизующаяся даже в присутствии следов влаги воздуха; перегоняется без разложения при атмосферном давлении.

Триметилацетоксистанинан. К 4,5 г триметилстанинола, растворенного в 3 мл воды, добавляли 1,8 г ледяной уксусной кислоты. Наблюдалось выпадение 4,9 г белого осадка триметилацетоксистанинана, т. пл. 185°; выход 87,3% от теоретического. Триметилацетоксистанинан не растворим в воде.

Диметилдигромстанинан. Бромирование тетраметилстанинана производили в четыреххлористом углероде. К 23 г тетраметилстанинана добавляли 6,55 мл брома при комнатной температуре и смесь оставляли на ночь. На следующий день добавляли еще 6,55 мл брома, растворенного в таком же количестве четыреххлористого углерода. Реакционную смесь нагревали 1 час на водяной бане. После охлаждения выпало 20 г диметилдигромстанинана в виде кристаллов с т. пл. 74,0°, т. кип. 209°/760 мм; выход 50,1% от теоретического.

Диметилстанинилдиметакрилат. 2,7 г диметилстаниноксида, полученного гидролизом триметилбромстанинана, как указано выше, при синтезе триметилстанинола или гидролизом диметилдигромстанинана водным раствором щелочи [5], добавляли к водному раствору 3,5 г метакриловой кислоты. Смесь подогревали до 60—70° в течение 2—3 мин., причем выпадал диметилстанинилдиметакрилат в виде кристаллов, которые промывали водой и сушили в вакуум-экскаторе. Было получено 4 г диметилстанинилдиметакрилата с т. пл. 143°.

Тетра-*n*-пропилстанинан. К магнийорганическому соединению, полученному из 246 г бромистого *n*-пропила, 48,6 г магния и 300 мл эфира, прибавляли 65 г четыреххлористого олова, разбавленного бензолом в соотношении 1 : 1. Реакционную смесь нагревали 3 часа, разлагали водным раствором хлористого аммония и 5%-ной соляной кислотой. После фракционирования было получено 45 г тетра-*n*-пропилстанинана, т. кип. 112—113°,  $n_D^{20}$  1,4742,  $d_4^{20}$  1,1086;  $MR_D$  (найд.) 73,72,  $MR_D$  (выч.) 73,96; выход 50,3% от теоретического.

Получение три-*n*-пропилбромстанинана и других производных осуществлялось бромированием триалкил- или тетраарилстанинанов бромом при —30 и —40° и последующим фракционированием.

Гидролиз три-*n*-пропилбромстанинана. В двухгорлую колбу с обратным холодильником помещали 10 г три-*n*-пропилбромстанинана и 20 мл эфира и затем при постоянном перемешивании из капельной воронки добавляли 12 г 30%-ного водного раствора едкого натра. При этом выпадало 3 г ди-*n*-пропилстанина в виде белого, хлопьевидного осадка, который отделяли фильтрованием и высушивали до постоянного веса. По-

сле фракционирования эфирного раствора выделено 5 г гексапропилстаниксида и 1 г тетра-*n*-пропилстаниана.

Гидролиз три-*n*-бутилбромстаниана. При гидролизе 7,4 г три-*n*-бутилбромстаниана аналогичным образом получено 0,13 г ди-*n*-бутилстаниона (выход 10% от теоретического), 0,9 г гекса-*n*-бутилстаниксида (выход 30% от теоретического), т. кип. 186,5—187°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4860,  $d_4^{20}$  1,1712,  $MR_D$  (найд.) 146,36,  $MR_D$  (выч.) 146,4; мол. вес (криоскопически в бензole) 533,9, мол. вес. (вычисленный) 596,07 и 0,34 г тетра-*n*-бутилстаниана, т. кип. 225—229°/756 мм,  $n_D^{20}$  1,4735,  $d_4^{20}$  1,0559,  $MR_D$  (найд.) 92,3,  $MR_D$  (выч.) 92,2.

Полимеризация и сополимеризация триалкил(арил)станилметакрилатов и диалкил(арил)станиллендиметакрилатов с непредельными соединениями. Полимеризацию триметил- и триэтилстанилметакрилата проводили в ампулах в присутствии 0,1—0,2% перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты в течение 24 час. в термостате при температуре от 80 до 160°, причем температуру повышали на 10° через каждые 3 часа. Диэтилстаниллендиметакрилат полимеризовали также в термостате с температурой от 130 до 160°. В качестве инициатора был использован динитрил азоизомасляной кислоты в количестве 0,2%. Полимеризацию трипропил- и трифенилстанилметакрилатов, дипропил-, дибутил- и дифенилстаниллендиметакрилатов проводили аналогичным путем. Нами была исследована также сополимеризация оловоорганическихmono- и диметакрилатов с метилметакрилатом. В результате полимеризации и сополимеризации были получены твердые, прозрачные, стекловидные продукты. Некоторые их свойства приведены в табл. 3. При добавлении 5—10% диалкилстаниллендиметакрилатов, например диэтилстаниллендиметакрилата, к метилметакрилату и при последующей полимеризации получается прозрачный твердый продукт, имеющий теплопроводность по Вику 118—125°, твердость по Бринеллю 24,5 кГ/мм<sup>2</sup>, удельную ударную вязкость 25,9 кГ/см/см<sup>2</sup>. Полимеризация высших оловоорганических алкилметакрилатов (алкилы от C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> до C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) происходит при комнатной температуре в течение нескольких часов в отсутствие инициаторов, с образованием прозрачных полутвердых гелей.

Авторы выражают благодарность М. Ф. Шостаковскому за любезное содействие в выполнении работы.

### Выводы

1. Синтезированы триалкил(арил)станилметакрилаты R<sub>3</sub>SnOCOC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub> и диалкил(арил)станиллендиметакрилаты R<sub>2</sub>Sn[OCOC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, где R = CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-, изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-, изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>- и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

2. Установлена реакция диспропорционирования при гидролизе триалкил(арил)галоидстанианов водными растворами щелочей, приводящая к образованию диалкил(арил)станинов R<sub>2</sub>SnO, гексаалкил(арил)станиксидов R<sub>3</sub>SnOSnR<sub>3</sub> и тетраалкил(арил)станинов R<sub>4</sub>Sn.

3. Найдено, что триалкил(арил)станилметакрилаты и диалкил(арил)станиллендиметакрилаты полимеризуются и сополимеризуются с различными мономерными соединениями, с образованием прозрачных твердых или каучукоподобных веществ.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
16 VII 1959

### ЛИТЕРАТУРА

- М. Ф. Шостаковский, В. Н. Котрелев, Д. А. Кочкин, Г. И. Кузнецова, С. П. Калинина, В. В. Борисенко, Ж. прикл. химии, 31, 1434, 1958.

2. Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелев, М. Ф. Шостаковский, С. П. Калинина, Г. И. Кузнецова, В. В. Борисенко, Высокомолек. соед., 1, 482, 1959.
3. М. М. Котон, Т. М. Киселева, В. А. Парисок, Докл. АН СССР, 125, 1263, 1959.
4. H. Anderson, J. Org. Chem., 22, 147, 1957.
5. К. А. Коцешков, Синтетические методы в области металлоорганических соединений. IV группы, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947, стр. 55.
6. A. Soitow, E. Rochow, D. Seyberth, J. Org. Chem., 23, 116, 1958.

### ORGANOTIN MONOMERS AND POLYMERS

**D. A. Kochkin, V. N. Kotrelev, S. P. Kalinina, G. I. Kuznetsova,  
L. V. Line, L. V. Chernova, A. I. Borisova, V. V. Borisenko**

#### Summary

A description has been presented of the synthesis of organotin monomers containing various radicals (methyl, propyl, *n*-butyl, isobutyl, isoamyl, hexyl, heptyl, octyl and phenyl). A number of physico-chemical properties of the reagents, monomers, polymers and their copolymers with methylmethacrylate have been produced, as well as curves characterizing the thermomechanical properties of the polymers and copolymers. Disproportionation has been found to take place on hydrolysis of trialkyl/aryl-halogenostannanes by aqueous alkaline solutions, leading to the formation of dialkyl/aryl-stannanes, hexaalkyl/aryl-stannoxides and tetraalkyl/aryl-stannanes.