

Zur Synthese kovalenter Stickstoffverbindungen des zwei- und vierwertigen Zinns¹⁾

Dieter Hänsgen*, Joachim Kuna und Bernd Ross

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn,
Max-Planck-Str. D-5300 Bonn

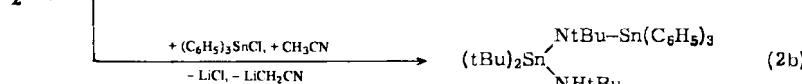
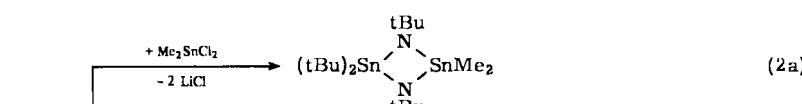
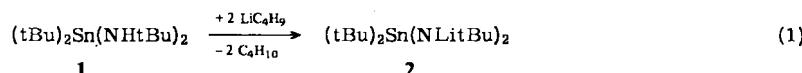
Eingegangen am 4. August 1975

Di-*tert*-butylbis(*tert*-butyllithioaminostannan) (**2**) reagiert mit Zinn(II)-chlorid zum Vierring **3**, dem ersten Cyclodistannazan mit zwei- und vierwertigem Zinn. Die entsprechende Umsetzung von **2** mit Dichlormethan führt überraschend nicht zum Carbocyclus **4** sondern zur Bildung des sekundären Bis(alkylamino)stannans **1** und polymeren Stoffgemischen. Bei der Ammonolyse des Chlor(silylamino)stannans **6** erhält man neben verschiedenen Silicium-Stickstoffverbindungen hauptsächlich das Cyclotristannazan **5** sowie das *N,N'*-disilylierte sekundäre Diaminostannan **7**.

Synthesis of Covalent Nitrogen Compounds with Di- and Tetravalent Tin¹⁾

Di-*tert*-butylbis(*tert*-butyllithioamino)stannane (2) reacts with tin(II) chloride to form the four-membered ring **3**, the first cyclodistannazane containing di- and tetravalent tin. The corresponding reaction of **2** with dichloromethane gives no carbocyclic compound **4** but the secondary bis(alkyl-amino)stannane **1** and polymers. The ammonolysis of the chloro(silyl amino)stannane **6** yields as main products the cyclotristannazane **5** and the *N,N'*-disilylated secondary diaminostannane **7** besides different silicon-nitrogen compounds.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen über die Abhängigkeit der Struktur und des Reaktionsverhaltens kovalenter Zinn-Stickstoffverbindungen von den Substituenten am Zinn und am Stickstoff berichteten wir kürzlich über die Synthese des ersten sekundären Bis(alkylamino)stannans **1**¹⁾. Das durch Metallierung von **1** mit Butyllithium leicht nach Gl. (1) zugängliche *N,N'*-Dilithiomerivat **2** ermöglichte die Synthese unsymmetrisch substituierter cyclischer und acyclischer Stannazane.

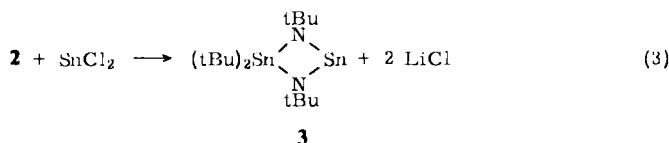


¹¹ Vorläufige Mitteil.: D. Hänssen, J. Kuna und B. Ross, J. Organomet. Chem. **92**, C49 (1975).

Der glatte Verlauf der Umsetzungen nach Gl. (2a) und Gl. (2b) ermunterte uns zu prüfen, in welchem Umfang auch andere Elementhalogenide zur Herstellung analog gebauter cyclischer Zinn-Stickstoffverbindungen, die neben der N-Sn-N-Sequenz noch weitere Fremdatome enthalten, geeignet sind.

Reaktion von 2 mit Zinn(II)-chlorid

Tropft man zu einer Suspension von Zinn(II)-chlorid in Äther bei 0°C eine äquimolare Menge **2** im gleichen Lösungsmittel, so erhält man nach Abtrennen des Lithiumchlorids und Eindampfen der Reaktionslösung ein gelbes Öl, aus dem durch Umkristallisieren mit wenig Äther bei -78°C das 1,2,2,3-Tetra-*tert*-butyl-1,3,2,4*λ*²-diazadistannetidin (**3**) kristallin gewonnen werden kann.



3 bildet blaßgelbe, hydrolyseempfindliche Kristalle, die sich gut in polaren und unpolaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Benzol oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen lösen.

Das ¹H-NMR-Spektrum, in dem die relative Intensität der integrierten Signale mit der angegebenen Formel übereinstimmt, bestätigt die aus der Elementaranalyse ermittelte Zusammensetzung von **3**. Infolge scharfer Singulets der *N-tert*-Butyl- und *Sn-tert*-Butyl-absorptionen sowie durch das Auftreten von nur zwei zur ¹H-C-C-^{117/119}Sn-Kopplung gehörenden Satellitenpaaren, deren relative Intensität der natürlichen Konzentration der Zinnisotope ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn entspricht, können Redistributionsgleichgewichte ausgeschlossen werden. Darüber hinaus erlauben die Befunde der ¹H-NMR-Spektroskopie keine weitergehenden Aussagen, die für die Struktur von **3** relevant sind. Demgegenüber gibt das Massenspektrum der Bruchstückionen von **3** deutliche Hinweise über den Aufbau des Moleküls. Als Fragment mit der höchsten Massenzahl wird das Molekülion *m/e* = 496 (bezogen auf das Zinnisotop ¹²⁰Sn) mit einer relativen Intensität von 9.6% beobachtet. Das Vorliegen von Koordinations- oder Molekülpolymeren ist folglich – in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Kryoskopie – auszuschließen. Als weitere markante Bruchstückionen findet man u. a. die Fragmente $\text{M}^+ - \text{tBu}$ (relative Intensität: 25.0%) und $\text{M}^+ - \text{tBu}, - \text{iC}_4\text{H}_8$ (relative Intensität: 64.0%) bei den Massenzahlen *m/e* = 439 bzw. 381. In seiner Gesamtheit ist das Massenspektrum von **3** in ähnlicher Weise charakteristisch wie die der strukturell verwandten Cyclodistannazane des vierwertigen Zinns²⁾.

Vier- bis siebengliedrige Heterocyclen mit einem N-Sn^{II}-N-Ringfragment, dessen Stickstoffvalenzen noch an ein oder zwei Siliciumatome geknüpft sind, wurden kürzlich von *Veith*³⁾ sowie von *Schaeffer* und *Zuckerman*⁴⁾ beschrieben. Die Stabilität der Ringsysteme ist nach

²⁾ D. Hänssgen und I. Pohl, Angew. Chem. **86**, 676 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 607 (1974).

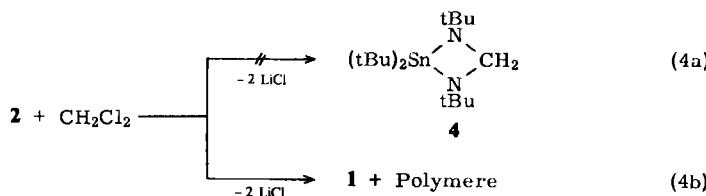
³⁾ M. Veith, Angew. Chem. **87**, 287 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 263 (1975).

⁴⁾ C. D. Schaeffer und J. J. Zuckerman, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7160 (1974).

Auffassung letzterer Autoren durch (p-d) π -Wechselwirkungen zwischen den Stickstoff- und Siliciumatomen sowie durch Assoziation über Tri- und Pentakoordination am Zinn erklärbar. Analoge Assoziationsphänomene können bei 3 aus den zuvor dargelegten Befunden und Überlegungen ausgeschlossen werden. Ebenso halten wir eine Stabilisierung der Zinn-Stickstoffbindungen durch (p-d) π -Rückbindungsanteile vom Stickstoff in vakante d-Orbitale am Zinn (2p-5d!) für unwahrscheinlich⁵⁾. Für die relative thermische und kinetische Stabilität von 3 ist möglicherweise die Anhäufung raumfüllender *tert*-Butylgruppen verantwortlich, die intermolekulare Wechselwirkungen (nucleophiler Angriff am Zinn, elektrophiler Angriff am Stickstoff) erschwert.

Reaktion von 2 mit Dichlormethan

Die in Analogie zu Gl. (3) durchgeführte Umsetzung von 2 mit Dichlormethan im Molverhältnis 1:1 führte zu einem überraschenden Befund. Anstelle des 1,3,2-Diazastannetidins 4 erhält man bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches neben Lithiumchlorid und tiefschwarz gefärbten Polymeren in 60–70 proz. Ausbeute nach Gl. (4b) das sekundäre Bis(alkylamino)stannan 1, das durch Vergleich seiner physikalischen und spektroskopischen Daten mit einer authentischen Probe¹⁾ identifiziert werden konnte.



Wegen des ungewöhnlichen Verlaufes dieser Reaktion haben wir auch das Verhalten von Dichlormethan gegenüber Lithiumdimethylamid untersucht. In Analogie zu Gl. (4b) entstehen hierbei neben Polymeren und geringen Mengen Bis(dimethylamino)methan hauptsächlich Lithiumchlorid und Dimethylamin, das durch Eliminierung der Dichlormethan-Wasserstoffe gebildet wird. Eine Parallelreaktion dürfte die Umsetzung von Butyllithium mit Dichlormethan sein, die als Hauptprodukte Butan, Lithiumchlorid, 1-Chlor-2-lithioacetylen und verschiedene Polymere liefert⁶⁾.

Wie weitere, mit anderen Nichtmetallhalogeniden durchgeführte Versuche gezeigt haben, scheint das Syntheseprinzip nach Gl. (2a), (2b) und (3) nur eine begrenzte Anwendungsbreite zu besitzen. Da die N–Lithium- und N–Sn-Funktionen vergleichbare Reaktivität aufweisen, wird – selbst unter schonenden Bedingungen – neben der Bildung von Lithiumchlorid stets eine Spaltung der N–Sn-Bindungen durch das Elementhalogenid beobachtet. Eine Trennung der hierbei anfallenden reaktiven und hydrolyseempfindlichen Stoffgemische ist bislang noch nicht gelungen.

Reaktion des Chlor(trimethylsilylamino)stannans 6 mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak

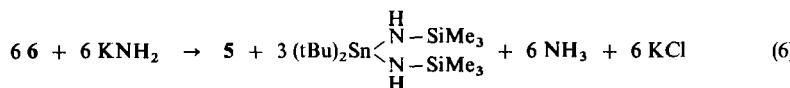
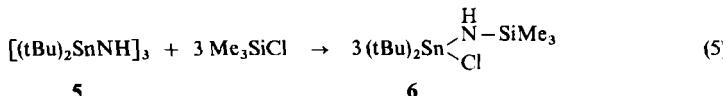
Vorangegangene Experimente hatten gezeigt, daß bei der gemeinsamen Einwirkung von Trimethylchlorsilan und Hilfsbasen wie Triäthylamin oder Pyridin auf Hexa-*tert*-butyl-

⁵⁾ H. Schumann und M. Schmidt, Angew. Chem. **77**, 1049 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 1007 (1965).

⁶⁾ G. Köbrich und H. R. Merkle, Chem. Ber. **99**, 1782 (1966).

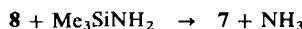
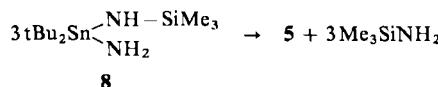
cyclotristannazan (**5**) kein *N*-Silylcyclotristannazan, sondern unter Ringspaltung das Chlor(trimethylsilylamino)stannan **6** gebildet wird¹⁾.

Uns interessierte nun, ob **6** mit Kaliumamid unter Halogenwasserstoffabspaltung zu einem *N*-silylierten Cyclostannazan kondensiert.



Beim Behandeln einer Suspension von **6** in flüssigem Ammoniak bei 0°C mit einer äquimolaren Menge Kaliumamid verbleibt nach dem Abdampfen des Ammoniaks ein farbloser, teilweise kristalliner Rückstand, der neben Kaliumchlorid noch aus verschiedenen Silicium- und Zinn-Stickstoffverbindungen besteht. Als Bestandteile konnten u. a. **5**, Hexamethyldisilazan und Trimethylsilylamin durch vergleichende Massen- und ¹H-NMR-Spektroskopie mit authentischen Proben nachgewiesen werden. Beim Digerieren des Rückstandes mit heißem Benzol entstehen unter Transaminierung hauptsächlich **5** sowie das Di-*tert*-butylbis(trimethylsilylamino)stannan (**7**). Die Konzentration an Hexamethyldisilazan erhöht sich geringfügig, während Trimethylsilylamin ¹H-NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar ist. Unter Zugrundelegung von Bruttogleichung (6) ergeben sich die Ausbeuten an isolierbarem **5** und **7** zu 90 bzw. 31 %.

Obwohl noch keine endgültigen Aussagen über den Mechanismus der Umsetzung nach Gl. (6) gemacht werden können, erscheint unter Berücksichtigung der spektroskopisch nachgewiesenen Stoffe sowie der ermittelten Stoffbilanzen folgender Reaktionsablauf plausibel. Bei der Ammonolyse von **6** entsteht zunächst das *N*-Silyl-aminostannan **8**, das teilweise zu **5** und Trimethylsilylamin reagiert. Aus Trimethylsilylamin und nicht umgesetztem **8** bilden sich anschließend bei 80°C unter Transaminierung Ammoniak und **7**.



Die geringe Ausbeute an **7** ist durch die Kondensation eines Teils des Trimethylsilylamins zum Hexamethyldisilazan erklärbar. Daß für eine Reaktion nach Gl. (6) Trimethylsilylamin erforderlich ist, ergibt sich aus weiteren experimentellen Befunden. Entfernt man das bei der Ammonolyse von **6** entstehende Silylamin durch Vakuumdestillation bei 10°C und arbeitet wie beschrieben auf, verringert sich die Ausbeute an **7** von ursprünglich 31 % auf 5 %. Die Zugabe von überschüssigem Hexamethyldisilazan zum Ammonolyseprodukt ist hingegen ohne Einfluß auf die Menge an isolierbarem **7**.

7 ist eine farblose, thermisch stabile Flüssigkeit, die leicht hydrolysiert. Sie lässt sich bei 110 °C/0.001 Torr unzersetzt destillieren. Ihre Zusammensetzung und Struktur wurde durch Elementaranalyse, Molekulmassebestimmung und spektroskopische Untersuchungen belegt.

Experimenteller Teil

Analytische und spektroskopische Untersuchungen: Mikroelementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn. Mol.-Massen: Kryoskopisch mit einem Gerät der Fa. Normag, Hofheim/Taunus. – IR-Spektren: Gerät vom Typ 457 der Fa. Perkin-Elmer. ^1H -NMR-Spektren: 60 MHz-Spektrograph Varian A 56/60 der Varian Associates, California (USA). Negative Vorzeichen der chemischen Verschiebung δ bedeuten niedrigere Feldstärke bezüglich des internen Standards Tetramethylsilan. Massenspektren: Direkteinlaß nach der Elektronenstoßmethode mit der GC-MS-Einheit der Fa. LKB-Produkter, Bromma (Schweden), Typ 9000 S.

Ausgangssubstanzen, die im Handel nicht erhältlich oder sehr teuer sind, wurden selbst hergestellt. Sie sind nachstehend mit den Literaturstellen aufgeführt, aus denen das zu ihrer Herstellung verwandte Verfahren entnommen werden kann: Zinn(II)-chlorid (wasserfrei)⁷⁾, Kaliumamid⁸⁾, Dimethylzinn dichlorid⁹⁾, Di-*tert*-butylzinn dichlorid¹⁰⁾, Di-*tert*-butylbis(*tert*-butylamino)stannan (1)¹¹⁾, Di-*tert*-butylchlor(trimethylsilylamino)stannan (6)¹¹⁾.

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Die Herstellung und Handhabung der extrem hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte in geschlossenen Apparaturen. Diese wurden vor Versuchsbeginn auf 100 °C erwärmt, evakuiert und anschließend mit nachgetrocknetem 99.999 proz. „Spezial-Argon“ beschickt. Die Reinigung und Trocknung der eingesetzten Lösungsmittel erfolgte nach bekannten Vorschriften in Umlauf-Destillationsapparaturen. Die benötigte Lösungsmittelmenge wurde direkt in die Reaktionsgefäße eindestilliert.

1,2,2,3-Tetra-*tert*-butyl-1,3,2,4 λ^2 -diazadistannetidin (3): Zur Lösung von 3.77 g (10.0 mmol) **1** in 50 ml Äther gibt man unter Rühren innerhalb 1 h 6.40 g (20.0 mmol) einer 20proz. Lösung von Butyllithium in n-Hexan, wobei **1** quantitativ in das Lithiumderivat **2** übergeführt wird. Die Lösung von **2** wird im Verlaufe von 2 h unter Rühren zu einer auf –10 °C gekühlten Suspension von 1.90 g (10.0 mmol) wasserfreiem Zinn(II)-chlorid in 30 ml Äther getropft. Die anfangs farblose Lösung färbt sich hierbei tiefgelb. Man führt noch 10 h, lässt das ausgefallene Lithiumchlorid absitzen und dekantiert. Nach dem Eindampfen der Reaktionslösung bei Raumtemp./0.5 Torr verbleibt ein zähes, gelbes Öl, das in wenig Äther gelöst wird. Beim Abkühlen auf –78 °C kristallisiert **3** im Verlauf von 6 h aus. Nach Abfiltrieren der Mutterlauge bei –20 °C und Trocknen bei 0 °C/0.001 Torr erhält man **3** in Form verfilzter, zitronengelber Kristalle vom Schmp. 5–8 °C. Ausb. 1.48 g (30.0%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Sn}_2$ (493.4) Ber. C 38.93 H 7.29 N 5.67 Sn 48.12

Gef. C 38.68 H 7.36 N 5.14 Sn 47.2

Mol.-Masse 485 (kryoskop. in Benzol)

IR (Suspension, Nujol): 1215, 1190, 1165, 1010, 805, 760, 550 (breit) cm^{-1} . – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -1.26$ ppm (s, tBuN), –1.38 (s, (tBu)₂Sn), $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^{117/119}\text{Sn}) = 73/76$ Hz. – MS (70 eV, Probentemp. 20 °C, Ionenquellentemp. 190 °C): m/e (Auswahl) = 496 (9.6%, M^+), 439 (25.0, Ausb. 1.48 g).

⁷⁾ G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 2. Aufl., S. 646, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.

⁸⁾ I. c. ⁷⁾, S. 917.

⁹⁾ K. A. Kozeschkov, Ber. Deut. Chem. Ges. **66**, 1661 (1933).

¹⁰⁾ S. A. Kandil und A. L. Allred, J. Chem. Soc. A **1970**, 2987.

$M^+ - tBu$), 381 (64.0, $M^+ - tBu, - iC_4H_8$), 191 (56.8, $tBuSnN^+$), 177 (31.2, $tBuSn^+$), 57 (100, $C_4H_9^+$). Es sind nur die Fragmente für das Zinnisotop ^{120}Sn angegeben.

Reaktion von Di-tert-butylbis(tert-butylthioamino)stannan (2) mit Dichlormethan: 3.77 g (10.0 mmol) 1 werden wie zuvor beschrieben mit 6.40 g (20.0 mmol) einer 20proz. Lösung von Butyllithium in n-Hexan zur Reaktion gebracht und bei $-10^\circ C$ unter Rühren zu einer Lösung von 0.85 g (10.0 mmol) Dichlormethan in 30 ml Äther getropft. Die Lösung färbt sich tiefbraun. Nach 12 h wird das Lithiumchlorid abfiltriert und das Filtrat fraktionierend destilliert. Ausb. 2.26 bis 2.64 g 1 (60.0 – 70.0 %, bezogen auf die eingesetzte Menge 2). Sdp. $86^\circ C/0.01$ Torr.

$C_{16}H_{38}N_2Sn$ (377.0) Ber. C 50.93 H 10.08 N 7.43

Gef. C 50.39 H 10.14 N 7.51 Mol.-Masse 382 (kryoskop. in Benzol)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der nach 1. c.¹¹ hergestellten Substanz überein.

Reaktion von Di-tert-butylchlor(trimethylsilylamino)stannan (6) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak: 4.10 g (11.5 mmol) 6 werden bei $-70^\circ C$ mit einer Lösung von 0.63 g (11 mmol) Kaliumamid in 30 ml flüss. Ammoniak versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter gelegentlichem Umschütteln 10 h auf $0^\circ C$ gehalten. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird in heißem Benzol gelöst, von unlöslichem Kaliumchlorid abfiltriert und bei $50^\circ C/12$ Torr zur Trockene eingedampft. Nach dem Digerieren mit wenig n-Heptan verbleiben als Rückstand 1.23 g (90.2 %, nach Gl. (6)) Cyclotristannazan 5, das durch Vergleich seiner spektroskopischen Daten mit denen einer authent. Probe¹¹ identifiziert wurde. Durch fraktionierte Destillation der n-Heptan-Lösung lassen sich 0.64 g (31 %) Di-tert-butylbis(trimethylsilylamino)stannan (7) gewinnen. Sdp. $110^\circ C/0.001$ Torr.

$C_{14}H_{38}N_2Si_2Sn$ (409.2) Ber. C 41.06 H 9.36 N 6.84

Gef. C 41.15 H 9.14 N 5.78 Mol.-Masse 392 (kryoskop. in Benzol)

1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.217$ ppm (s, Me_3Si), -1.22 (s, $(tBu)_2Sn$), $J(^1H-C-C-^{117/119}Sn) = 77/80$ Hz. – MS (70 eV, Probentemp. $20^\circ C$, Ionenquellentemp. $190^\circ C$): m/e (Auswahl) = 409 (0.35 %, M^+), 354 (15.5, $M^+ - tBu$), 297 (6.5, $M^+ - 2tBu$), 280 (3.6, $tBuSn(NH)NHSiMe_3^+$), 249 (2.4, $(tBu)_2SnNH^+$), 192 (10.4, $tBuSnNH^+$), 57 (100, $C_4H_9^+$).

Es sind nur die Fragmente für das Zinnisotop ^{120}Sn angegeben.

[361/75]