

Synthese von 1,2-Azastannolinen und -stannolidinen aus Allylaminen

Dieter Hänsgen* und Ernst Odenhausen

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

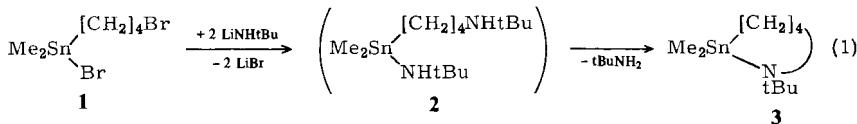
Eingegangen am 24. Oktober 1978

N-Cinnamyl-*tert*-butylamin (4) addiert n-Butyllithium in Gegenwart von TMEDA unter Bildung des Dilithioderivates 5, aus dem mit Dichlordinmethylestannan das 1,2-Azastannolidin 6 entsteht. Unter analogen Bedingungen reagiert das Allylamin 7a zur Dilithioverbindung 8a, die mit Chloriden ECl_2 ($\text{E} = \text{Me}_2\text{Sn}$, tBu₂Sn, Me₂Si oder PhP) die Azastannoline 10a, 10b, das Azasilolin 10c bzw. das Azaphospholin 10d liefert. Die Eigenschaften der neuen Verbindungen werden mitgeteilt und ihre Konstitution auf der Grundlage ihrer NMR-Spektren (¹H, ¹³C, ³¹P) diskutiert.

Synthesis of 1,2-Azastannolines and -stannolidines from Allylamines

N-Cinnamyl-*tert*-butylamine (4) reacts in the presence of TMEDA with n-butyllithium to form the dilithio compound 5, which gives with dichlorodimethylstannane the 1,2-azastannolidine 6. Under similar conditions the allylamine 7a forms the dilithio compound 8a, which yields with chlorides ECl_2 ($\text{E} = \text{Me}_2\text{Sn}$, tBu₂Sn, Me₂Si, or PhP) the azastannolines 10a, 10b, the azasiloline 10c and the azaphospholine 10d, respectively. The properties of the new compounds are reported, and their structures are discussed using their NMR (¹H, ¹³C, ³¹P) spectra.

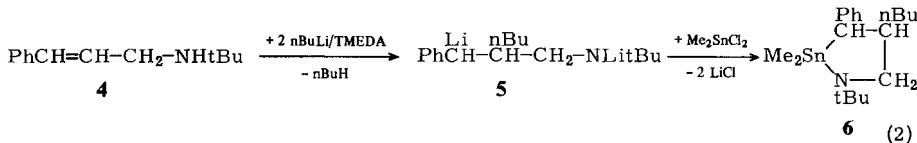
1,2-Azasilacycloalkane sind seit längerem bekannt und lassen sich präparativ vielseitig verwenden^{1–5}). Dagegen ist bislang erst ein Vertreter der homologen Zinnverbindungen beschrieben worden: 1-*tert*-Butyl-2,2-dimethyl-perhydro-1,2-azastannin (3) entsteht aus Brom(4-brombutyl)dimethylstannan (1) und zwei Molekülen Lithium-*tert*-butylamid durch intramolekulare Kondensation der thermolabilen Diaminoverbindung 2⁶⁾ [Gl. (1)].



Als universelle Darstellungsmethode cyclischer Aminostannane ist das Verfahren nach Gl. (1) allerdings nur begrenzt brauchbar. So gelingt es beispielsweise nicht, zu 3 homologe fünf- oder siebengliedrige Heterocyclen durch entsprechende Umsetzungen von Halogenstannanen $\text{R}_2\text{Sn}(\text{Br})[\text{CH}_2]_n\text{Br}$ ($n = 3$ bzw. 5) mit Lithium-alkylamiden in reiner Form zu isolieren. Nach spektroskopischen Befunden entsteht ein Gemisch von offenkettigen und cyclischen Verbindungen, das sich durch Destillation nicht auftrennen lässt.

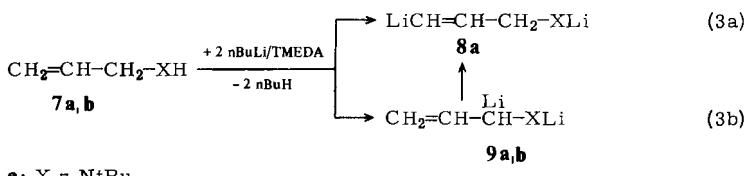
Es ist jetzt gelungen, die Ringsysteme des 1,2-Azastannolins und -stannolidins durch 1 + 4-Ringschlußreaktionen aus *C,N*-Dilithioderivaten von Allyl- bzw. Propylaminen

und Dialkyldichlorstannanen zu synthetisieren. *N*-Cinnamyl-*tert*-butylamin (**4**) addiert n-Butyllithium in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) erwartungsgemäß unter Bildung des Dilithioderivates **5**, aus dem mit Dichlordimethylstannan das 4-Butyl-1-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-3-phenyl-1,2-azastannolidin (**6**) entsteht [Gl. (2)].

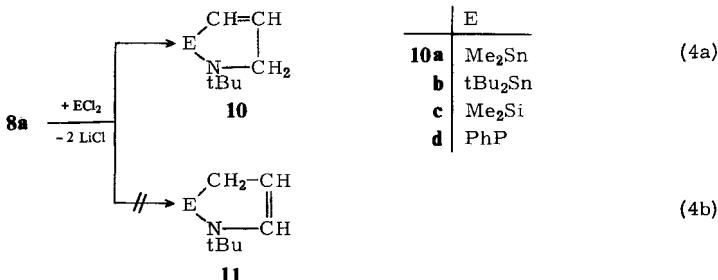


Die durch das Vorliegen der beiden chiralen C-Atome in 3- und 4-Stellung resultierenden vier Diastereomeren lassen sich zwar NMR-spektroskopisch (^1H , ^{13}C) belegen, können aber weder durch Destillation noch gaschromatographisch getrennt werden. Obwohl sich die NMR-Spektren der Diastereomeren wegen ihrer Komplexität nicht vollständig interpretieren lassen, darf aufgrund der Gesamtheit der analytischen Daten (s. exp. Teil) Zusammensetzung und Struktur des Ringsystems als gesichert angesehen werden.

Einen andersartigen Verlauf nimmt die Reaktion von *N*-Allyl-*tert*-butylamin (**7a**) mit n-Butyllithium. Im Unterschied zu Allylalkoholen, bei denen Lithiumorganyle, insbesondere in Gegenwart von TMEDA, schon bei Raumtemperatur auch an isolierte Doppelbindungen addiert werden^{7,8)}, überwiegt bei **7a** der C-H-acide Charakter, so daß unter Mitwirkung des chelatisierenden Diamins unter zweifacher Deprotonierung die Dilithioverbindung **8a** entsteht.



a: X = NtBu
b: X = S



Ob sich **8a** gemäß Gl. (3a) in direkter Reaktion oder über die isomere Form **9a**, die für die Dilithioverbindung des Allylthiols **9b** vorgeschlagen wird^{9,10)}, bildet, ist noch unklar. Eine Isolierung und Konstitutionsaufklärung der Verbindung scheitert daran, daß sie TMEDA relativ fest koordiniert enthält und dieses nicht ohne Zersetzung der

Substanz entfernt werden kann. Über weitere Untersuchungen, die Rückschlüsse auf die Zwischenstufen der Reaktion zulassen, werden wir an anderer Stelle noch berichten.

Ausgehend von **8a** erhält man durch Reaktion mit Dialkyldichlorstannanen nach Gl. (4a) die Azastannoline **10a** und **10b**, die sich durch mehrfache Vakuumdestillation frei von TMEDA und in guten Ausbeuten als farblose Flüssigkeiten isolieren lassen; sie zersetzen sich, auch unter Inertgas und Lichtausschluß, im Verlaufe weniger Tage unter Dunkelfärbung.

Wie ergänzend durchgeführte Untersuchungen gezeigt haben, scheint das Syntheseprinzip nach Gl. (4a) zur Herstellung ungesättigter fünfgliedriger Heterocyclen mit Amino-Elementfunktionen allgemein geeignet zu sein. So entsteht z. B. bei der Umsetzung mit Dichlordimethylsilan das Azasilolin **10c**, mit Dichlorphenylphosphan das Azaphospholin **10d**.

Die Bildung der genannten Ringsysteme legt nahe, daß sich die Reaktion des Allylamins **7a** mit n-Butyllithium grundlegend von der des Allylthiols **7b** unterscheidet. Während letzteres γ -Substitution unter Verschiebung der Doppelbindung eingeht^{9, 10)}, kann dies für **7a** aufgrund folgender NMR-spektroskopischer Befunde ausgeschlossen werden:

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **10b** zeigt eines der doppelt gebundenen C-Atome mit 364/382 Hz ^{13}C - $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungen, wie sie nur für direkt an Zinn gebundene C-Atome beobachtet worden sind¹¹⁾. Entsprechendes gilt für das ^1H -NMR-Spektrum, aus dem die ^1H -C- $^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungen über das betreffende C-Atom zu 142 bzw. 149 Hz bestimmt wurden. In vollem Einklang mit der vorgeschlagenen Konstitution der Ringsysteme **10** mit Δ^3 -Doppelbindung stehen zudem die an **10d** durch Doppelresonanzexperimente bestimmten ^{31}P - ^{13}C - und ^{31}P - ^1H -Kopplungskonstanten (s. exp. Teil). Das Vorliegen einer alternativen Δ^4 -Konstitution **11** kann daher ausgeschlossen werden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. – NMR-Spektren: ^1H und ^{13}C : Bruker WH-90 und WP-60; ^{31}P : Varian CFT-20. – Massenspektren: GC-MS-Einheit Typ 9000 S, LKB und MS 9 der AEI.

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Alle Operationen wurden in ausgeheizten Apparaturen, die durch ein Stock-Ventil gegen Luft- und Feuchtigkeitszutritt abgeschlossen waren, unter Argonatmosphäre ausgeführt. Reinigung und Trocknung der eingesetzten Lösungsmittel erfolgte nach bekannten Verfahren in Umlauf-Destillationsapparaturen.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Heterocyclen **6** und **10a**–**d**:* Zu einer Lösung von 50 mmol Amin **4** bzw. **7a** und 5.8 g (50 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) in 250 ml n-Pentan werden bei -78°C 100 mmol n-Butyllithium in n-Pentan/n-Hexan-Lösung zugetropft (45 g einer ca. 15 proz. Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan verdünnt mit ca. 150 ml n-Pentan). Man läßt langsam auf Raumtemp. kommen, röhrt noch 1 h und erwärmt dann 1.5 h unter leichtem Rückfluß. Zu dem auf -78°C abgekühlten Reaktionsgemisch tropft man unter Rühren eine Lösung von 50 mmol der Dichlorverbindung in 200 ml Benzol, läßt auf Raumtemp. erwärmen und erhitzt darauf 2 h unter Rückfluß. Nach Stehenlassen über Nacht wird vom ausge-

fallenen Lithiumchlorid abfiltriert, das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. entfernt und die verbleibende Flüssigkeit mehrfach fraktionierend destilliert.

4-Butyl-1-tert-butyl-2,2-dimethyl-3-phenyl-1,2-azastannolidin (6): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 104 °C/0.01 Torr. Ausb. 8.3 g (42%).

¹H-NMR (C₆D₆, int. TMS): 6H (SnCH₃) δ = 0.06 s, 0.10 s, 0.23 s, 0.28 s; 13H (C₄H₉, C₃H₄) 0.59 – 0.92 m, 0.96 – 1.73 m, 2.08 – 3.57 m; 9H (NC(CH₃)₃) 1.19 s, 1.22 s; 5H (C₆H₅) 6.7 – 7.3 m. – ¹³C-NMR (C₆D₆, int. TMS): SnCH₃ δ = -4.11, -4.01, -3.27, -2.65. – MS (70 eV): *m/e* (angegeben für das Nuklid ¹²⁰Sn) = 395 (11.5%, M⁺).

C₁₉H₃₃NSn (394.2) Ber. C 57.86 H 8.38 N 3.56 Gef. C 58.13 H 8.39 N 3.67

1-tert-Butyl-2,2-dimethyl-Δ³-1,2-azastannolin (10a): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 89 °C/15 Torr. Ausb. 7.6 g (58%).

¹H-NMR (C₆D₆, int. TMS): 6H (SnCH₃) δ = 0.28 s; 9H (NC(CH₃)₃) 1.16 s; 2H (NCH₂) 3.82 t; 1H (SnCH) 6.37 m; 1H (CCH) 6.96 m; ²J(H₃C – ^{117/119}Sn) = 56/59 Hz; ²J(=CH – ^{117/119}Sn) = 170/178 Hz; ³J(HC=C – ^{117/119}Sn) = 152 Hz; ³J(HC=CH) = 10 Hz; ⁴J(HC=C – CH₂) = 2.5 Hz. – ¹³C-NMR (C₆D₆, int. TMS): SnCH₃ δ = -1.81; H₃C-C 31.33; C-CH₃ 52.75; CH₂-N 54.77; =C-Sn 125.13; C=C-Sn 150.41; ¹J(H₃C – ^{117/119}Sn) = 360/380 Hz; ¹J(=CH – ^{117/119}Sn) = 490/510 Hz. – IR (Film zwischen KRS-5-Fenstern): 1575 cm⁻¹ (C=C). – MS (70 eV): *m/e* (angegeben für das Nuklid ¹²⁰Sn) = 261 (10.8%, M⁺). Hochauflöste MS (AEI-Massenspektrometer, Typ MS-50): M⁺ – CH₃ (relative Intensität 100%) ber. *m/e* = 246.0304; gef. *m/e* = 246.0303 (bezogen auf das Nuklid ¹²⁰Sn).

C₉H₁₉NSn (259.4) Ber. C 41.58 H 7.37 N 5.39 Gef. C 43.93 H 7.98 N 5.55

1,2,2-Tri-tert-butyl-Δ³-1,2-azastannolin (10b): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 69 °C/0.15 Torr. Ausb. 11.1 g (64.5%).

¹H-NMR (C₆D₆, int. TMS): 9H (NC(CH₃)₃) δ = 1.21 s; 18H (SnC(CH₃)₃) 1.25 s; 2H (NCH₂) 3.86 t; 1H (SnCH) 6.30 m; 1H (CCH) 7.11 m; ³J(H₃C-C – ^{117/119}Sn) = 72/75 Hz; ²J(=CH – ^{117/119}Sn) = 142/149 Hz; ³J(HC=C – ^{117/119}Sn) = 116/121 Hz; ³J(HC=CH) = 11 Hz; ⁴J(HC=C – CH₂) = 2.5 Hz; ³J(=CH – CH₂) = 2.5 Hz. – ¹³C-NMR (C₆D₆, int. TMS): H₃C-C-Sn δ = 31.21; H₃C-C-N 31.81; H₃C-C-Sn 32.63; H₃C-C-N 51.51; CH₂-N 56.04; =C-Sn 124.64; C=C-Sn 151.05; ¹J(H₃C-C – ^{117/119}Sn) = 382/400 Hz; ¹J(=CH – ^{117/119}Sn) = 364/382 Hz. – IR (Film zwischen KRS-5-Fenstern): 1575 cm⁻¹ (C=C). – MS (70 eV): *m/e* (angegeben für das Nuklid ¹²⁰Sn) = 345 (7.8%, M⁺).

C₁₅H₃₁NSn (344.1) Ber. C 52.36 H 9.08 N 4.07 Gef. C 52.40 H 9.18 N 4.02

1-tert-Butyl-2,2-dimethyl-Δ³-1,2-azasilolin (10c): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 64 °C/15 Torr. Ausb. 4.5 g (53%).

¹H-NMR (C₆D₆, int. TMS): 6H (SiCH₃) δ = 0.28 s; 9H (NC(CH₃)₃) 1.13 s; 2H (NCH₂) 3.56 t; 1H (SiCH) 5.90 m; 1H (CCH) 6.70 m; ³J(HC=CH) = 11 Hz; ⁴J(HC-C-CH₂) = 2 Hz; ³J(=CH-CH₂) = 2 Hz. – ¹³C-NMR (C₆D₆, int. TMS): SiCH₃ δ = 3.92; H₃C-C 30.33; C-CH₃ 50.91; H₂C-N 53.25; =C-Si 127.53; C=C-Si 146.95. – IR (Film zwischen KRS-5-Fenstern): 1575 cm⁻¹ (C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 154 (100%, M⁺ – CH₃).

C₉H₁₉NSi (169.3) Ber. C 63.91 H 11.24 N 8.28 Gef. C 64.00 H 11.35 N 8.32

1-tert-Butyl-2-phenyl-Δ³-1,2-azaphospholin (10d): Blaßgelbes Öl, Sdp. 104 °C/0.2 Torr. Ausb. 6.1 g (56%).

¹H-NMR (korrekte Zuordnung wurde durch das simulierte Spektrum gesichert) (C₆D₆, int. TMS): 9H (NC(CH₃)₃) δ = 1.17 m; 1H (NCH₂) 3.73 m; 1H (NCH₂) 4.02 m; 1H (CCH) 6.97 m; 1H (PCH) 6.18 m; 5H (C₆H₅) 6.9 – 7.7 m; ²J(=CH – ³¹P) = 24 Hz; ³J(HC=C – ³¹P) = 35.5 Hz; ³J(HC-N – ³¹P) = 0.7 Hz; ³J(H'C-N – ³¹P) = -13.6 Hz; ³J(HC=CH) = 8.1 Hz; ⁴J

$(HC=C-CH) = -2.4$ Hz; $^4J(HC=C-CH') = -2.2$ Hz; $^3J(C=CH-CH) = 2.3$ Hz; $^3J(C=CH-CH') = 2.2$ Hz; $^2J(CHH') = -16.0$ Hz. — ^{13}C -NMR (erhalten durch partielle Registrierung des hochaufgelösten Spektrums) (C_6H_6 , int. TMS): $H_3C-C \delta = 29.41$ d; $C-CH_3$ 53.1 d; H_2C-N 56.04 d; (C_6H_5) C-3, C-5 128.27 d, C-4 128.60 d, C-2, C-6 130.35 d, C-1 146.50 d; $C=C-P$ 136.20 d; $^3J(H_3C-C-^{31}P) = 9.5$ Hz; $^2J(H_3C-C-^{31}P) = 19.8$ Hz; $^2J(H_2C-N-^{31}P) = 9.5$ Hz; (C_6H_5) 3J C-3, C-5- $^{31}P = 6.2$ Hz, 4J C-4- $^{31}P = 0.7$ Hz, 2J C-2, C-6- $^{31}P = 21.8$ Hz, 1J C-1- $^{31}P = 42.9$ Hz; $^1J(=C-^{31}P) = 9.2$ Hz; $^2J(C=C-^{31}P) = 0.3$ Hz. — ^{31}P -NMR (85proz. Phosphorsäure als ext. Standard (Tieffeldverschiebung)): $\delta = 57.4$. — MS (70 eV): $m/e = 219$ (60%, M^+).

$C_{13}H_{18}NP$ (219.3) Ber. C 71.23 H 8.22 N 6.39 Gef. C 71.10 H 8.38 N 6.44

Literatur

- ¹⁾ W. Fink, Angew. Chem. **78**, 803 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 760 (1966).
- ²⁾ Dow Corning Corp. (Erf. J. L. Speier), DBP 1187613 (25. Feb. 1965) [Chem. Zentralbl. **1965**, 39 — 2678].
- ³⁾ Th. Goldschmidt A.-G. (Erf. G. Koerner), DBP 1203776 (7. März 1964) [Chem. Abstr. **64**, 2126a (1966)].
- ⁴⁾ T.-T. Tsai und C. J. Marshall jr., J. Org. Chem. **37**, 596 (1972).
- ⁵⁾ J. L. Speier, C. A. Roth und J. W. Ryan, J. Org. Chem. **36**, 3120 (1971).
- ⁶⁾ D. Hänssgen und E. Odenhausen, J. Organomet. Chem. **124**, 143 (1977).
- ⁷⁾ J. K. Crandall und A. C. Clark, J. Org. Chem. **37**, 4236 (1972).
- ⁸⁾ H. Felkin, G. Swierczewski und A. Tambuté, Tetrahedron Lett. **1969**, 707.
- ⁹⁾ K. H. Geiß, B. Seuring, R. Pieter und D. Seebach, Angew. Chem. **86**, 484 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 479 (1974).
- ¹⁰⁾ J. Hartmann, R. Muthukrishnan und M. Schlosser, Helv. Chim. Acta **57**, 2261 (1974).
- ¹¹⁾ H. G. Kuivila, J. L. Considine, R. H. Sarma und R. J. Mynott, J. Organomet. Chem. **55**, C 11 (1973); **111**, 179 (1976).

[400/78]