

## Notizen

## Eine einfache Methode zur Herstellung stannierter Diaminosulfane

Dieter Hänssgen\* und Robert Plum

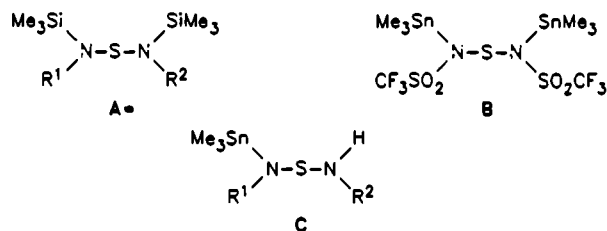
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 19. Januar 1987

## A Simple Method for the Preparation of Stannylated Diamino-sulfanes

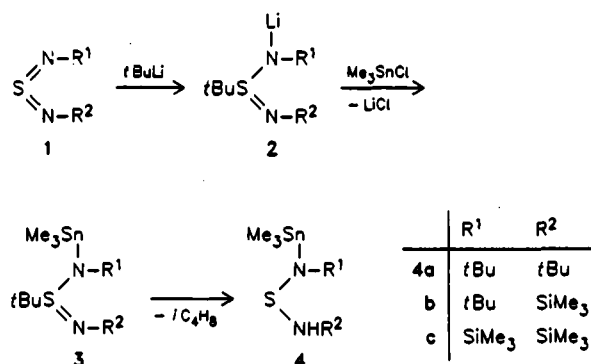
On heating sulfinimidamides  $t\text{BuS}(\text{NR}^2)\text{NR}^1(\text{SnMe}_3)$  (**3**) (obtained in the stepwise reaction of sulfur diimides **1** with *tert*-butyllithium and chlorotrimethylstannane) a reductive elimination of isobutene takes place and the stannylated diamino-sulfanes  $(\text{Me}_3\text{Sn})\text{R}^1\text{NSNHR}^2$  (**4**) are formed in good yields. Some properties of these new compounds are reported.

Zur Herstellung von Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen mit  $\text{S}^{\text{II}}-\text{N}$ -Bindungssystemen ist die Chlorsilan-Kondensation silylierter Diaminosulfane **A** mit bifunktionellen Säurechloriden<sup>1,2)</sup> oder Dichlorsilanen<sup>3,4)</sup> ein brauchbares Verfahren. Für entsprechende Reaktionen mit stannierten Diaminosulfanen, deren Verwendung wegen (relativ zur  $\text{Si}-\text{N}$ -Bindung) reaktiverer  $\text{Sn}-\text{N}$ -Bindungen häufig Vorteile bietet, steht bislang lediglich das symmetrisch substituierte (Trimethylsilyl)sulfonyl-Derivat **B** zur Verfügung<sup>5,6)</sup>. Die Synthese von weiteren Vertretern dieser Stoffklasse war daher aus präparativer Sicht wünschenswert.



Ein einfacher Weg zur Synthese von nichtsymmetrisch substituierten stannierten Diaminosulfanen vom Typ **C** besteht in der

Eintopf-Reaktion von Schwefeldiimiden **1** mit *tert*-Butyllithium und Chlortrimethylstannan. Primär entstehen bei diesen Umsetzungen *N*-Lithiosulfinimidamide **2**. Nachfolgende Kondensation von **2** mit Chlortrimethylstannan führt zu den *N*-Stannylsulfinimidamiden **3**<sup>7)</sup>, deren Thermolyse unter reduktiver Isobuten-Eliminierung<sup>8)</sup> die stannierten Diaminosulfane **4** ergibt.



Die Verbindungen **4** fallen nach fraktionierender Destillation der Reaktionslösung als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten in Ausbeuten von 65–76% an (Tab. 1).

Die spektroskopischen Ergebnisse bestätigen qualitativ (IR) und quantitativ (<sup>1</sup>H-NMR) die vorgeschlagene Konstitution (Tab. 2). Im IR-Spektrum zeigen alle Verbindungen die symmetrische  $\text{Sn}-\text{C}$ -Valenzschwingung bei  $\approx 520\text{ cm}^{-1}$ . Assoziation über Pentakoordination am Zinn kann damit ausgeschlossen werden. Übereinstimmend hiermit findet man sowohl in Lösung (kryoskopisch, Benzol) als auch in der Gasphase (MS, Elektronenstoßmethode) eine der monomeren Formeleinheit entsprechende Molmasse.

Tab. 1. Ausbeuten und Charakterisierungsdaten der stannierten Diaminosulfane **4a–c**

Nr.	Diaminosulfan	Ausb. g (%) <sup>a)</sup>	Sdp. °C/mbar	Summenformel Molmasse		C	Analyse		N
				Ber.	Gef. <sup>b)</sup>		H		
<b>4a</b>	( <i>tert</i> -Butylamino)[ <i>tert</i> -butyl(trimethylstannyl)amino]sulfan	2.58 (76.2)	62/0.01	C <sub>11</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> SSn 338.8	311	Ber. Gef.	38.99 39.08	8.26 8.24	8.26 8.30
<b>4b</b>	[ <i>tert</i> -Butyl(trimethylstannyl)amino]- [(trimethylsilyl)amino]sulfan	2.30 (64.8)	64/0.01	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> SSiSn 354.9	353	Ber. Gef.	33.84 33.73	7.88 7.88	7.88 7.23
<b>4c</b>	[(Trimethylsilyl)amino][(trimethylsilyl)- (trimethylstannyl)amino]sulfan	2.64 (71.1)	79/0.05	C <sub>9</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> SSi <sub>2</sub> Sn 371.1	367	Ber. Gef.	29.12 30.05	7.54 7.59	7.54 7.42

<sup>a)</sup> Erhalten aus 10-mmol-Ansätzen. — <sup>b)</sup> Kryoskopisch in Benzol.

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Verbindungen **4a–c**

Nr.	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) <sup>a)</sup>		$J(^1\text{HC}^{117/119}\text{Sn})$	$\text{IR}^b)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Auswahl)	$\text{MS}$ (70 eV) [ $m/z$ ] <sup>c)</sup>
			$\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$	$\delta(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)$			
<b>4a</b>	3.33 (1 H)	1.25 (9 H) 1.16 (9 H)		0.37 (9 H)	50/54 Hz	1390 s, 1365 s, 1230 s, 1200 s, 545 m, 520 m	340 (42.0%, $\text{M}^+$ )
<b>4b</b>	3.55 (1 H)	1.13 (9 H)	0.26 (9 H)	0.33 (9 H)	53/56 Hz	1275 s, 1260 s, 900 s, 855 s, 550 m, 525 m	356 (92.0%, $\text{M}^+$ )
<b>4c</b>	3.37 (1 H)		0.28 (9 H) 0.16 (9 H)	0.33 (9 H)	54/56 Hz	1290 s, 1265 s, 855 s, 780 s, 555 m, 525 m	372 (39.0%, $\text{M}^+$ )

<sup>a)</sup> Signale sind ohne Ausnahme Singulett;  $\delta$  gegen Tetramethylsilan als int. Standard. — <sup>b)</sup> Film zwischen KRS-5-Fenstern. — <sup>c)</sup> Angegeben für das Nuklid  $^{120}\text{Sn}$ .

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen.

## Experimenteller Teil

Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor E. Pascher, Bonn. — Molmassen: Kryoskopisch mit einem Gerät der Fa. Normag, Hofheim/Taunus. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian EM 360, EM 390; Bruker WH 90. — Massenspektren (Elektronenstoßmethode): Kratos MS 30 und VG 12-250.

Ausgangssubstanzen: *tert*-Butyllithium und Chlortrimethylstannan waren Handelsware. Die Schwefeldiimide  $t\text{BuNSN}t\text{Bu}$ <sup>9)</sup>,  $t\text{BuNSNSiMe}_3$ <sup>10)</sup> und  $\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3$ <sup>10)</sup> wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der stannylierten Diaminosulfane **4a–c**: Zu einer bei 0°C unter Argon-Atmosphäre gerührten Lösung von 10 mmol Schwefeldiimid **1** in 25 ml Diethylether tropft man nacheinander 10 mmol *tert*-Butyllithium (1.6 M in Diethylether) und 1.99 g (10.0 mmol) Chlortrimethylstannan in 20 ml *n*-Pentan. Nach 30 min. Rühren wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand i. Wasserstrahlpumpen-Vak. bei 80°C thermolysiert. Die Isobuten-Abspaltung ist beendet, sobald die

Wasserstrahlpumpe ihr Endvakuum erreicht hat. Anschließend Destillation i. Diffusionspumpen-Vak. ergibt analysenreine Produkte. **4a–c** sind farblose Flüssigkeiten; Ausbeuten und Eigenschaften s. Tab. 1, spektroskopische Daten s. Tab. 2.

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 2056-74-8 / **1b**: 55712-30-6 / **1c**: 18156-25-7 / **3a**: 107384-74-7 / **3b**: 107384-75-8 / **3c**: 107384-76-9 / **4a**: 107384-71-4 / **4b**: 107384-72-5 / **4c**: 107384-73-6 /  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ : 1066-45-1

<sup>1)</sup> R. Neidlein, W. Lehr, *Chem. Ber.* **114** (1981) 80.

<sup>2)</sup> R. Neidlein, W. Lehr, *Heterocycles* **16** (1981) 1179.

<sup>3)</sup> J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Z. Naturforsch., Teil B*, **29** (1974) 277.

<sup>4)</sup> J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Z. Naturforsch., Teil B*, **29** (1974) 444.

<sup>5)</sup> H. W. Roesky, M. Diehl, M. Banek, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1503.

<sup>6)</sup> H. W. Roesky, M. Diehl, H. Fuess, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **90** (1978) 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 58.

<sup>7)</sup> D. Hänssgen, R. Steffens, *J. Organomet. Chem.* **236** (1982) 53.

<sup>8)</sup> D. Hänssgen, R. Steffens, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 919.

<sup>9)</sup> D. H. Clemens, A. J. Bell, J. L. O'Brien, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1491.

<sup>10)</sup> I. Ruppert, V. Bastian, R. Appel, *Chem. Ber.* **108** (1975) 2329.

[10/87]