

Kurze Mitteilung

Wege zu Si-funktionalisierten Organostannylsilanen[#]

F. Uhlig^{*,1} und W. Uhlig²

¹ Lehrstuhl f. Anorg. Chemie II der Universität Dortmund, D-44221 Dortmund, Germany

² Laboratorium f. Anorganische Chemie, ETH Zürich, CH-8092 Zürich, Switzerland

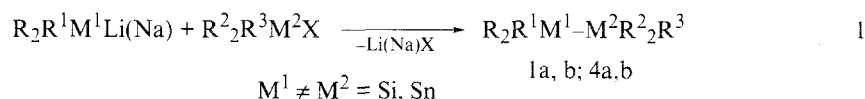
Ways to Silicon Substituted Organostannyl silanes (Short Commun.)

Summary. Silicon substituted organostannyl silanes are formed by the reaction of stannylallyl silanes with triflic acid and from stannyl-hydrogen silanes and CHBr_3 . The structures have been proved by NMR-investigations.

Keywords. Stannylhalosilanes; ^{119}Sn NMR; ^{29}Si NMR.

Einleitung

Organostannylsilane sind seit ihrer erstmaligen Darstellung durch *Kraus* und *Eatough* [1] zu vielseitig nutzbaren Synthesebausteinen insbesondere in der organischen Chemie geworden [2]. Sie werden im allgemeinen durch Alkalimetall-halogenidabspaltung aus organisch substituierten Halogeniden des Zinns oder Siliciums und entsprechenden Alkalimetallderivaten gemäß Gl. 1 erhalten [2].



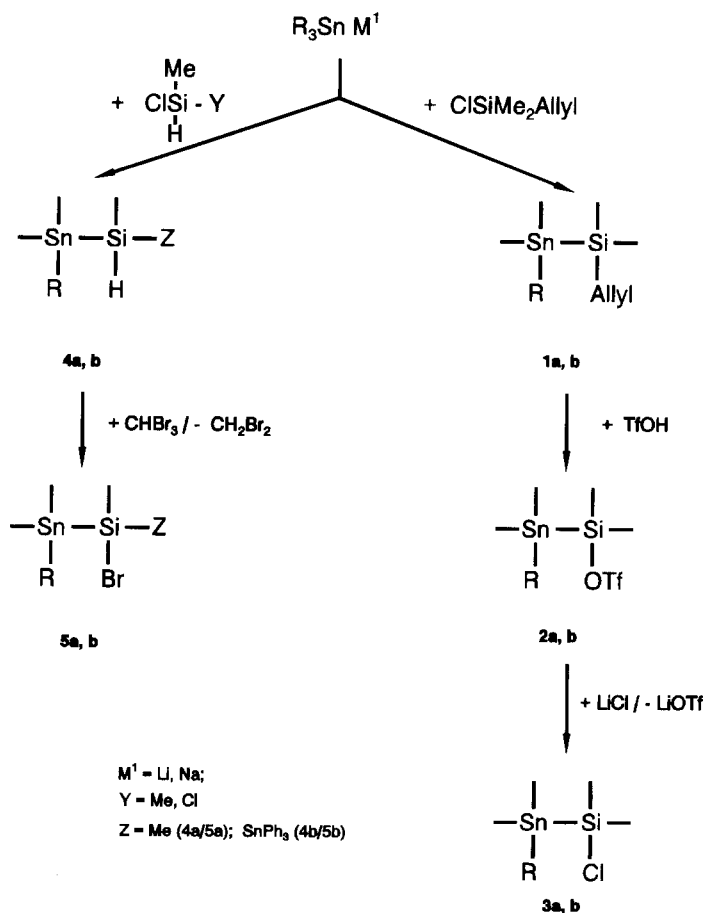
Die Einführung funktioneller Gruppen in Stannylsilane zum Aufbau größerer Si–Sn-Einheiten war nach erfolgter Bildung von **1** bislang nur am Zinnatom möglich. So wird bei der Umsetzung von Organostannylsilanen mit Trifluormethansulfonsäure oder Halogenierungsmitteln immer nur eine Reaktion am Sn beobachtet [3, 4]. Stannylsilane mit funktionellen Gruppen am Silicium ließen sich bisher nur erhalten, wenn die entsprechenden Substituenten bereits in den Ausgangsverbindungen (gemäß Gl. 1) enthalten sind [5–8] oder wenn die Stannylsilane durch Silyleneinschub in ein funktionelles Stannan [9] gebildet werden. Im folgenden

[#] Herrn Prof. Dr. E. Hengge zum 65. Geburtstag gewidmet

werden zwei Möglichkeiten der Funktionalisierung am Si-Atom von Stannylsilanen beschrieben, wobei die Si–Sn-sowie die Sn–C-Bindungen nicht angegriffen werden.

Ergebnisse und Diskussion

In umfangreichen Untersuchungen zur Chemie der Silyltriflate konnte gezeigt werden, daß die Allylgruppe an Silanen besonders leicht einer Substitution durch Trifluormethansulfonsäure unterliegt [10]. Allylhaltige Stannylsilane lassen sich gemäß Gl. 1 in einfacher Weise aus Alkalimetalltriorganostanniden und Allylchlor-silanen erhalten. Die Verbindungen **1a** und **1b** reagieren mit äquimolaren Mengen Trifluormethansulfonsäure bei -78°C nahezu quantitativ zu den Stannylsilyltriflaten **2** (Schema 1). Während **2a** auch bei Raumtemperatur längere Zeit stabil ist, unterliegt **2b** beim Erwärmen auf Raumtemperatur einer langsamen Zersetzung, wobei sich oligomere und polymere Zinn- und Siliciumverbindungen bilden. **2** läßt sich in glatter Reaktion mittels Lithiumchlorid in die Chloride **3** überführen.



Schema 1

In analoger Weise wie die Triorganostannylallylsilane **1** lassen sich auch entsprechende H-substituierte Derivate **4** aus Triorganostanniden und Diorganochlorsilanen erhalten.

Diese lassen sich durch mehrstündiges Erwärmen auf 40–50 °C mit Bromoform in die jeweiligen Triorganostannylbromsilane **5** überführen (Schema 1). Die Reaktionen laufen auch in diesen Fällen nahezu vollständig ab. Die dargestellten Verbindungen **5** sind extrem hydrolyseempfindlich und im Falle von **5b** bei Anwesenheit eines Überschusses an Bromoform oberhalb 60 °C auch thermisch labil.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet. Zur Aufnahme der NMR-Spektren stand ein 300 MHz-Gerät der Fa. Bruker (^{119}Sn : 111.92 MHz; ^{29}Si : 59.62 MHz) zur Verfügung. Die Darstellung der Stannylsilane **1** und **4** erfolgte in Analogie zu den in Lit [2] beschriebenen Methoden aus den jeweiligen Natrium- oder Lithiumstanniden und dem entsprechenden Chlorsilan.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von **1** mit Trifluormethansulfonsäure und LiCl

5 mmol **1** werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf –78 °C gekühlt; es werden langsam 0.45 ml (5 mmol) Trifluormethansulfonsäure zugegeben. Die Lösung wird anschließend 2 Stunden nachgerührt und es wird eine Probe für die spektroskopische Charakterisierung genommen. Die verbleibende Lösung wird mit 0.3 g (7 mmol) LiCl weitere 4 h bei –78 °C gerührt. Nach dieser Zeit wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt, filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand destilliert (**3a**; Kp: 125–130 °C/0.03 torr) bzw. aus Hexan umkristallisiert (**3b**; Fp: 87–89 °C).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von **4** mit Bromoform

5 mmol **4** und 0.45 ml (5.14 mmol) CHBr_3 werden in 5 ml Toluol gelöst und über 4–6 h auf 30 bis 45 °C erhitzt. Das Lösungsmittel, das verbleibende CHBr_3 und das CH_2Br_2 werden im Vakuum entfernt und der Rückstand spektroskopisch charakterisiert.

In den Spektren war ein quantitativer Umsatz von **4** zu **5** festzustellen, so daß auf eine weitere Reinigung der erhaltenen öligen Produkte verzichtet wurde.

Tabelle 1. ^{119}Sn - und ^{29}Si -NMR-Daten der Stannylsilanderivate **1–5** (^{119}Sn : relativ zu $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$; ^{29}Si : relativ zu $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$)

Nr.	Verbindung	^{119}Sn (δ in ppm)	^{29}Si (δ in ppm)	$^1J_{\text{Si-Sn}}$ (Hz)
1a	$\text{Bu}_3\text{Sn-SiMe}_2\text{Allyl}^{\text{a}}$	–120,2	–8,4	534/559
1b	$\text{Ph}_3\text{Sn-SiMe}_2\text{Allyl}^{\text{a}}$	–170,2	–4,4	620/642
2a	$\text{Bu}_3\text{Sn-SiMe}_2\text{Tf}^{\text{c}}$	–123,3	+52,5	506/528
2b	$\text{Ph}_3\text{Sn-SiMe}_2\text{Tf}^{\text{c}}$	–170,7	+38,4	615/635
3a	$\text{Bu}_3\text{Sn-SiMe}_2\text{Cl}^{\text{a}}$	–118,5	+27,8	528/552
3b	$\text{Ph}_3\text{Sn-SiMe}_2\text{Cl}^{\text{b}}$	–169,5	d	
4a	$\text{Bu}_3\text{Sn-SiMe}_2\text{H}^{\text{a}}$	–114,4	–36,8	531/556
4b	$[\text{Ph}_3\text{Sn}]_2\text{Si}(\text{H})\text{Me}^{\text{b}}$	–140,6	–76,1	470/490
		$^2J_{\text{Sn-Sn}}$: 450 Hz		
5a	$\text{Bu}_3\text{Sn-SiMe}_2\text{Br}^{\text{b}}$	–120,8	+22,1	526/551
5b	$[\text{Ph}_3\text{Sn}]_2\text{Si}(\text{Br})\text{Me}^{\text{b}}$	–145,5	–23,2	465/485
		$^2J_{\text{Sn-Sn}}$: 440 Hz		

^a In CDCl_3 ; ^b in C_6D_6 ; ^c in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; ^d ^1H -NMR entspricht **3b**

Dank

Die Autoren danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung mit Personal- und Sachmitteln im Rahmen des Projektes Uh 74/2 sowie Herrn Prof. Dr. K. Jurkschat für die wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Kraus CA, Eatough H (1993) *J Am Chem Soc* **55**: 5008
- [2] Schumann H, Schumann I (1993) *Gmelin Handbook of Inorganic and Organomet Chem*, 8th ed. Sn – Organotin Compounds, part 20. Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo, S 16ff
- [3] Fronda A, Maas G (1990) *J Organomet Chem* **391**: 289
- [4] Uhlig W (1991) *J Organomet Chem* **409**: 377, ebenda **421**: 189
- [5] Mallela SP, Geanangel RA (1990) *Inorg Chem* **29**: 3525
- [6] Bird SRA, Donaldsen JD, Keppie SA, Lappert MF (1971) *J Chem Soc (A)*: 1311
- [7] Uhlig W (1991) *Z Allg Anorg Chem* **601**: 125
- [8] D'Errico JJ, Sharp KG (1989) *J Chem Soc Dalton Trans*: 1879
- [9] Appler H, Neumann WP (1986) *J Organomet Chem* **314**: 247
- [10] Uhlig W (1993) *J Organomet Chem* **452**: 29

Received April 18, 1995. Accepted April 21, 1995