

MARIA-REGINA KULA, JÖRG LORBERTH und
EBERHARD AMBERGER

Notiz zur Reaktivität der Zinn-Stickstoff-Bindung

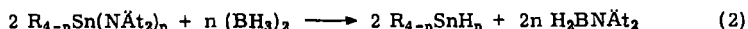
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 18. Februar 1964)

Wie vorhergehende Versuche¹⁾ ergaben, reagieren Zinndiäthylamide $R_{4-n}Sn(N\ddot{A}t_2)_n$ nicht mit Lithiumhydrid, Natriumboratan und Lithiumalanat. Die Zinn-Stickstoff-Bindung zeigt hier eine bemerkenswerte Stabilität. Dies ist insofern unerwartet, als die Silicium-Stickstoff-Bindung in den Dimethylaminodichlorsilanen von Lithiumalanat glatt hydriert wird²⁾.

Mit Dibutylalan dagegen wird die Zinn-Stickstoff-Bindung gespalten und man erhält aus den Organozinndiäthylamiden die Organozinnhydride (1).

Auch mit Diboran erhält man in rascher, exothermer Reaktion die entsprechenden Stannane (2). Ein Zwischenprodukt — wie die bei der analogen Umsetzung mit Dimethylaminosilanen isolierten *N*-Silyl-borazane³⁾ — konnte nicht gefaßt werden. Die Spaltung der Zinn-Stickstoff-Bindung erfolgt selbst bei -130° sehr schnell.



Für $R = \text{Alkyl}$ und $n = 1$ und 2 verlaufen die Umsetzungen ohne Nebenreaktion. Bei empfindlicheren Verbindungen — Zinn-tetrakis(diäthylamid), Methylzinn-tris(diäthylamid), Diphenylzinn-bis(diäthylamid) — wird eine Wasserstoffentwicklung beobachtet.

Die beschriebenen Ergebnisse führen zu der Auffassung, daß für die Stabilität der Zinn-Stickstoff-Bindung in den Diäthylamiden die d_π - p_π -Bindungsanteile von entscheidender Bedeutung sind. Wird nämlich das freie Elektronenpaar des Stickstoffs anderweitig beansprucht (Diboran, Dibutylalan), so bricht die Zinn-Stickstoff-Bindung auf. Bei nucleophilem Angriff mit Boranat und Alanat aber bleibt sie erhalten. Es ist zu vermuten, daß auch die anderen rasch verlaufenden Umsetzungen mit Zinndiäthylamiden (Hydrolyse etc.) über den Stickstoff als Reaktionszentrum laufen.

Wir danken Herrn Professor WIBERG für sein Interesse und die Förderung der Arbeit und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für ein Stipendium.

¹⁾ D. SCHMID, Dissertat. Univ. München 1963.

²⁾ R. CASS und G. E. COATES, J. chem. Soc. [London] 1952, 2347.

³⁾ H. NÖTH, Z. Naturforsch. 16b, 618 [1961].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsverbindungen: *Di-n-butylalan* ist ein Handelspräparat (Schering AG, Bergkamen). *Diboran* wurde aus Lithiumboranat mit Bortrifluorid-Ätherat entwickelt und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Die verwendeten *Zinndiäthylamide* wurden aus den Chloriden durch Umsetzung mit Lithiumdiäthylamid in Petroläther dargestellt^{4,5,1)}. Trimethylzinn-dimethylamid gewann man entsprechend aus Trimethylzinnchlorid und Lithiumdimethylamid⁵⁾.

Umsetzungen mit Dibutylalan (Tab. 1): *Dibutylalan* wurde im Überschuß verwendet, da es gleichzeitig als Lösungsmittel dienen sollte. Das *Zinnamid* wurde langsam bei -30° unter Rühren zugetropft (Methylzinn-tris(diäthylamid) mit 5 ccm Heptan verdünnt). Die Reaktionsmischung blieb 1 Stde. bei -30° , dann zog man i. Hochvak. das *Zinnhydrid* ab und steigerte die Temperatur dabei langsam bis 0° . Das *Zinnhydrid* wurde anschließend in der Hochvakuumapparatur nochmals fraktioniert kondensiert. Die Identifizierung erfolgte durch das IR-Spektrum und durch Messung der Tensionen.

Tab. 1. Umsetzung von Organozinn-diäthylamiden mit Dibutylalan

	$(\text{CH}_3)_3\text{SnN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$	$\text{CH}_3\text{Sn}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_3$
g	1.56	2.00	2.20
mMol	6.61	6.84	6.29
Hydrid (g)	1.08	0.44	0.25
mMol	6.55	2.91	1.83
Ausb. (%)	99.0	42.6 ^{a)}	29.1 ^{b)}

^{a)} Die Destillation wurde vorzeitig abgebrochen, die Ausb. ist nicht vollständig erfaßt.

^{b)} Reduktion unter Wasserstoffentwicklung.

Umsetzungen mit Diboran (Tab. 2): Die Zinnamide werden verdünnt in die Reaktion eingesetzt, da sie sonst bei aller Vorsicht sehr heftig reagieren. Als Lösungsmittel eignen sich Kohlenwasserstoffe oder Äther. Bei den beschriebenen Versuchen wurde das Lösungsmittel nach dem Dampfdruck gewählt, um eine möglichst einfache Abtrennung des erwarteten Stannans zu ermöglichen.

Zu der in der Falle einer Hochvakuumapparatur eingefrorenen Lösung des *Zinnamids* wurde überschüss. *Diboran* kondensiert, die Mischung vorsichtig bis -78° erwärmt und meist über Nacht bei dieser Temperatur belassen. Dabei nahm der Diborandampfdruck über der Lösung ab. Das überschüss. Diboran wurde bei tiefer Temperatur entfernt und der verbleibende Rückstand i. Hochvak. getrennt. Dabei waren *Monostannan* und die *Methylstannane* leichter flüchtig als das *Borazen*. *Tributylstannan* konnte als Rückstand isoliert werden. Lediglich die Abtrennung des *Diphenylstannans* von *Borazen* und *Diphenylzinn* machte Schwierigkeiten und gelang nicht vollständig. Die Charakterisierung der Stannane erfolgte durch das IR-Spektrum und durch Messung der Tensionen.

⁴⁾ E. WIBERG und R. RIEGER, Dtsch. Bundes-Pat. 1 121 050, C. A. 56/14328 b [1962]; I. M. THOMAS, Canad. J. Chem. 39, 1386 [1961]; M. R. KULA, C. KREITER und J. LORBERTH, Chem. Ber. 97, 1294 [1964].

⁵⁾ R. RIEGER, Dissertat. Univ. München 1962.

Tab. 2. Umsetzung von Organozinn-diäthylamiden mit Diboran

	$(\text{CH}_3)_3\text{SnN}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$	$\text{Bu}_3\text{SnN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$	$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$	$\text{Sn}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_4$
g	2.65	2.25	3.60	3.73	1.65
mMol	12.74	7.68	9.95	8.95	4.05
Lösungsmittel	—	$(\text{CH}_3\text{OCH}_2)_2$	Pentan	Pentan	Pentan
ccm	—	3	5	5	5
Zeit (Std.)	15	4	15	20	4
Hydrid (g)	1.64	1.14	2.73	0.83	0.10
mMol	9.96	7.55	9.39	3.00	0.815
Ausb. (%)	78.2	98.4	94.4	33.5 ^{a)}	20.0
H ₂ (mMol)	0.0	0.0	0.0	3.81	0.55

a) Mit wenig Borazen verunreinigt, zersetzt sich allmählich.