

JÖRG LORBERTH und MARIA-REGINA KULA

Untersuchungen an Methylzinn-amiden

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

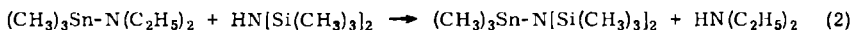
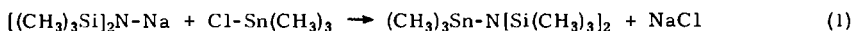
(Eingegangen am 5. August 1964)

Die einfachen PMR-Spektren der Methylzinn-dimethylamide $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Sn}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$ und einiger Substitutionsprodukte aus der Reaktion mit Hexamethyldisilazan werden mitgeteilt. Es wird dabei immer nur *ein* Silazanrest in das Zinnamid eingeführt. Frühere Ergebnisse und obiger Befund sprechen für die Annahme eines nicht unbeträchtlichen Doppelbindungsanteiles für die Zinn-Stickstoffbindung. Für diese Deutung spricht auch die Kopplung der magnetisch aktiven Zinnisotope $^{117},^{119}\text{Sn}$ mit den Protonen der über den Stickstoff gebundenen Methylgruppen, die bei reinen Methylzinn-dimethylamiden nicht beobachtet wurde.

Die Ergebnisse früherer Untersuchungen¹⁾ scheinen dafür zu sprechen, daß eine gewisse Rückkoordinierung des freien Elektronenpaars am Stickstoff in energetisch günstige Orbitale des Zinns für die Beständigkeit der Zinn-Stickstoffbindung von Bedeutung ist. Wird das freie Elektronenpaar am Stickstoff beansprucht, z. B. durch Anlagerung einer Lewis-Säure, so bricht die Zinn-Stickstoffbindung auf. Das Aufbrechen dieser Bindung könnte aber auch die Folge einer Sekundärreaktion sein. Deshalb wandten wir uns der Frage zu, welche Zinn-Stickstoffverbindungen noch erhältlich sind, in denen das Elektronenpaar am Stickstoff durch starke $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungen an ein anderes Element für die Stabilisierung der Zinn-Stickstoffbindung nicht mehr zur Verfügung steht.

Als erste Verbindung dieser Art wurde kürzlich Trimethylzinn-bis(trimethylsilyl)amid durch O. SCHERER und M. SCHMIDT²⁾ gemäß (1) dargestellt.

Wir fanden, daß diese Substanz leicht und in ausgezeichneten Ausbeuten zugänglich ist durch Umsetzung von Trimethylzinn-diäthylamid mit Hexamethyldisilazan (Gl. 2).



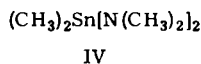
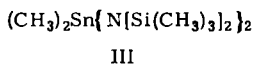
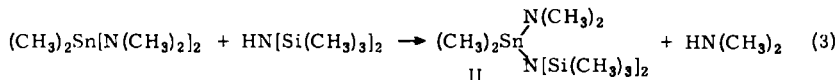
I

Die Zunahme des Doppelbindungsanteiles der Silicium-Stickstoffbindung in I zeigt sich in einer Schwächung der Zinn-Stickstoffbindung: Die Verbindung ist sehr hydrolyseempfindlich und wird durch Lithiumalanat bei Raumtemperatur glatt hydriert, während das Trimethylzinn-diäthylamid nicht angegriffen wird. Bei der Reaktion von Dimethylzinn-bis(diäthylamid) mit Hexamethyldisilazan wurde ein kompliziertes Gemisch erhalten, dessen Zusammensetzung sich nicht einwandfrei klären ließ. Wegen der besseren Möglichkeit, im PMR-Spektrum den Reaktionsablauf zu er-

1) M.-R. KULA, J. LORBERTH und E. AMBERGER, Chem. Ber. 97, 2087 [1964].

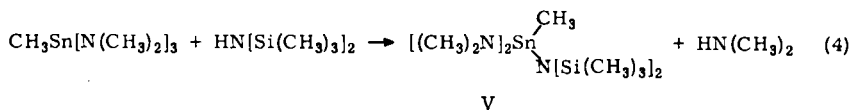
2) Angew. Chem. 75, 642 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 478 [1963].

kennen, wiederholten wir die Umsetzung mit Dimethylzinn-bis(dimethylamid) und Hexamethyldisilazan:



Dabei erhielten wir Dimethylamino-bis(trimethylsilyl)-amino-dimethylstannan (II). Selbst bei 60stdg. Kochen mit einem großen Überschuß an Hexamethyldisilazan gelang es nicht, mehr als eine Bis(trimethylsilyl)-amino-Gruppe einzuführen. Das PMR-Spektrum zeigte deutlich, daß kein Gemisch aus den Komponenten III und IV vorlag. Die Bildung von III sollte *sterisch* durchaus möglich sein. In dieser Verbindung würden jedoch zwei nicht stabilisierte Zinn-Stickstoffbindungen vorliegen (da zwischen Silicium und Stickstoff eine starke d_{π} - p_{π} -Wechselwirkung besteht), was anscheinend nicht mehr verifizierbar ist. Vielmehr wird das freie Elektronenpaar der Dimethylaminogruppe bereits herangezogen zur Stabilisierung der zweiten Zinn-Stickstoffbindung, wie aus dem Auftreten der Kopplung $^{117,119}\text{Sn}$ -N- CH_3 sichtbar wird.

Auch bei der Behandlung von Methylzinn-tris(dimethylamid) mit überschüssigem Hexamethyldisilazan wurde nur eine Dimethylaminogruppe substituiert, und man erhielt Bis(dimethylamino)-bis(trimethylsilyl)-amino-methylstannan (V):



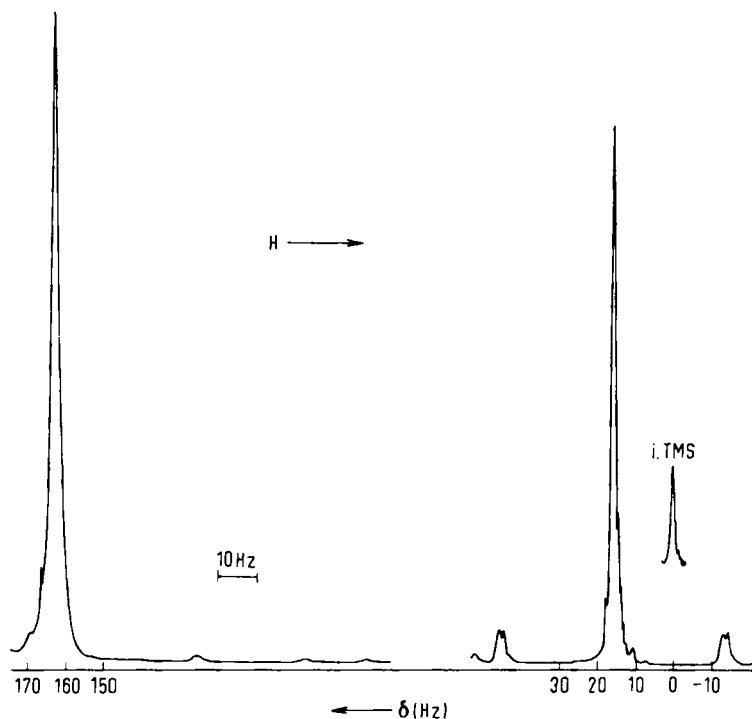
Die bei dieser Reaktion noch denkbare Verbindung Dimethylamino-bis[bis(trimethylsilyl)-amino]-methylstannan, also Substitution von zwei Dimethylaminogruppen, konnte nicht beobachtet werden.

Diese Ergebnisse sprechen für die oben beschriebene Auffassung, daß eine gewisse Rückkoordinierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff für die Beständigkeit der Zinn-Stickstoffbindung von Bedeutung ist.

DISKUSSION DER PMR-SPEKTREN

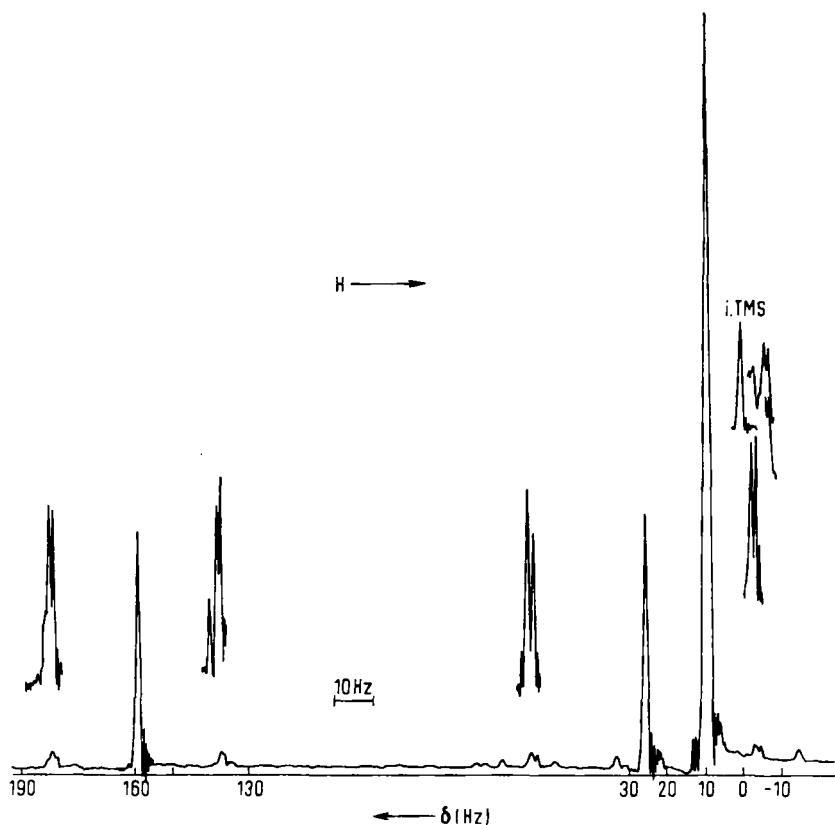
Die Kernresonanzspektroskopie leistete uns entscheidende Hilfe bei der Aufklärung der mitgeteilten Reaktionen. Da die Spektren der Zinn-dimethylamide noch nicht beschrieben sind, sollen sie hier im Zusammenhang diskutiert werden (Tab. 3 und 4 [S. 525] sowie Abbild. 1 und 2). Nachdem wir in den Organozinn-diäthylamiden³⁾ eine Kopplung der magnetisch aktiven Isotope $^{117,119}\text{Sn}$ mit den Methylenprotonen der über den Stickstoff gebundenen Äthylgruppen gefunden hatten, überraschte uns das Fehlen der Kopplung $^{117,119}\text{Sn}$ -N- CH_3 in den PMR-Spektren der Methylzinn-dimethylamide $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Sn}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$. Auch Messungen bei tieferen Temperaturen (bis -50°) an Trimethylzinn-dimethylamid ergaben keinen Anhaltspunkt für eine solche Kopplung.

³⁾ M.-R. KULA, C. G. KREITER und J. LORBERTH, Chem. Ber. 97, 1294 [1964].



Abbild. 1. PMR-Spektrum von Dimethylzinn-bis(dimethylamid), $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$, in Substanz

Dagegen traten bei den Verbindungen II und V symmetrisch zu dem Signal der NCH_3 -Gruppe Satelliten auf, die eine deutliche Feinstruktur zeigten und deren Intensitäten der natürlichen Häufigkeit der Zinnisotope ^{117}Sn und ^{119}Sn entsprachen. Es kann kein Zweifel sein, daß es sich hier um eine Kopplung der magnetisch aktiven Zinnkerne mit den Protonen der über den Stickstoff gebundenen Methylgruppen handelt. Die Gründe für das Auftreten dieser Kopplung bei der Einführung einer Bis(trimethylsilyl)-amino-Gruppe in das Molekül wurden vorher schon erörtert. Die Größe der Kopplungskonstanten $J(^{117,119}\text{SnNCH}_3)$ entspricht ziemlich genau den an den Organozinn-diäthylamiden gemessenen Werten für $J(^{117,119}\text{SnCH}_2\text{CH}_3)$. In den reinen Zinn-dimethylamiden findet vermutlich ein rascher ionischer Austausch der Dimethylaminogruppen statt (möglicherweise über höherkoordinierte Zustände am Zinn), so daß eine Kopplung über den Stickstoff nicht mehr beobachtet wird. Diese Formulierung mit mehr ionischen Dimethylaminogruppen steht nicht unbedingt im Gegensatz zu dem vorher über die Zinn-Stickstoffbindung Gesagten. Die unterschiedliche Bindung der Dimethylaminogruppen in den untersuchten Substanzen zeigt sich auch im Verhalten gegen Tetrachlorkohlenstoff. Die reinen Zinn-dimethylamide reagieren schon nach kurzer Zeit sehr heftig mit CCl_4 . Dabei entstehen stark orange-gelbe Lösungen und halogenhaltige Methylzinnverbindungen, die wir zur Zeit



Abbild. 2. PMR-Spektrum von Dimethylamino-bis(trimethylsilyl)-amino-dimethylstannan, $(\text{CH}_3)_2\text{SnN}(\text{CH}_3)_2\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}$, als 20-proz. CCl_4 -Lösung

noch näher untersuchen. Die Verbindungen II und V dagegen sind, wie auch die Organozinn-diäthylamide, inert gegen Tetrachlorkohlenstoff und lassen sich darin gelöst einige Zeit unverändert aufbewahren.

Die übrigen Signale der PMR-Spektren zeigten die erwartete Gestalt und Abhängigkeit von den Substituenten. Mit steigender Anzahl der Methylgruppen am Zinn wandern die SnCH_3 -Signale nach höheren Feldstärken und die Kopplungskonstanten $J(^{117,119}\text{SnCH}_3)$ nehmen ab. Die Größe der Kopplungskonstanten ist nahezu gleich den für die vergleichbaren Organozinn-diäthylamide gemessenen Werten.

Der Austausch einer Dimethylaminogruppe gegen eine Bis(trimethylsilyl)-amino-Gruppe verschiebt die Signale der am Zinn gebundenen Methylgruppen um 8–10 Hz nach niederen Feldstärken und auch die Signale der am Silicium gebundenen Methylgruppen sind in diesen Verbindungen gegenüber Hexamethyldisilazan um etwa den gleichen Betrag nach niederen Feldstärken verschoben. Ein Einfluß auf die Kopplungskonstanten $J(^{117,119}\text{SnCH}_3)$ ist nur in der Verbindung V festzustellen und macht sich in einer geringen Erhöhung der Werte bemerkbar.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. WIBERG für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für ein Stipendium (M.-R. K.); Fräulein A. BÜHLER sei für die Aufnahme der Spektren gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Methylzinn-dimethylamide: Trimethylzinn-dimethylamid und Methylzinn-tris(dimethylamid) wurden nach bereits bekannten Verfahren⁴⁾ aus den jeweiligen Methylzinnchloriden durch Umsetzung mit Lithiumdimethylamid in inerten Lösungsmitteln dargestellt. Die Ausbeuten lagen dabei durchschnittlich über 70%. Bei dem Versuch, das ebenfalls schon beschriebene Dimethylzinn-bis(dimethylamid)⁵⁾ analog zu gewinnen, konnte nur ein Gemisch aus Trimethylzinn-dimethylamid und Methylzinn-tris(dimethylamid) isoliert und kernresonanzspektroskopisch identifiziert werden; der Siedepunkt des Gemisches war ziemlich identisch mit dem in der Literatur⁵⁾ angegebenen. Erst durch Umaminierung von Dimethylzinn-bis(diäthylamid) mit Dimethylamin in der Hitze gelang in mäßiger Ausb. (50%, bez. auf das Diäthylamid) die Darstellung von Dimethylzinn-bis(dimethylamid) (Tab. 1).

Tab. 1. Dargestellte Methylzinn-dimethylamide $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Sn}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$ für $n = 1, 2, 3$ und ihre Substitutionsprodukte aus der Reaktion mit Hexamethylsilazan, $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$

Verbindung	Eigenschaften	Lit.-Sdp.
$(\text{CH}_3)_3\text{SnN}(\text{CH}_3)_2$	farbl. Flüssigkeit, Sdp. ₇₂₀ 128°	Sdp. ₇₂₀ 128° ⁴⁾
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	farbl. Flüssigkeit, Sdp. ₁ 45°	Sdp. ₇₆₀ 138° ⁵⁾
$\text{CH}_3\text{Sn}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	farbl. Flüssigkeit, Sdp. ₁ 50°	Sdp. ₁ 45 – 50° ⁴⁾
$(\text{CH}_3)_3\text{SnN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	farbl. Flüssigkeit, Sdp. ₁ 55°, erstarrt bei Raumtemp.	Sdp. ₁ 58 – 59° ²⁾
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn} \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2 \end{array}$	farbl. Flüssigkeit, Sdp. _{0.1} 58°	—
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Sn} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2 \end{array}$	farbl. Flüssigkeit, Sdp. _{0.1} 78°, erstarrt bei Raumtemp.	—

Alle Substanzen sind extrem hydrolyseempfindlich und müssen unter den üblichen Schutzmaßnahmen gehandhabt werden.

Tab. 2. Analysenwerte der neu dargestellten Organozinnverbindungen

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
		C	H	N
$(\text{CH}_3)_3\text{SnN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{NSi}_2\text{Sn}$ (324.2)	Ber. 33.4 Gef. 33.34	8.35 8.33	4.32 5.3
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn} \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2 \end{array}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Sn}$ (353.2)	Ber. 34.0 Gef. 34.05	8.5 8.73	7.93 8.52
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Sn} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2 \end{array}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Si}_2\text{Sn}$ (382.3)	Ber. 34.6 Gef. 35.04	8.64 8.70	11.0 11.64

Die Analysen wurden von den Instituts-Mikrolaboratorien durchgeführt.

⁴⁾ Dissertat. R. RIEGER, Univ. München 1962.

⁵⁾ K. JONES und M. F. LAPPERT, Proc. chem. Soc. [London] 1962, 358.

Reaktion der Methylzinn-dimethylamide mit Hexamethyldisilazan: Das jeweilige Methylzinn-dimethylamid wurde unter Schutzgas mit einem großen Überschuß an reinem Hexamethyldisilazan (Sdp. 720 124°) unter magnetischem Rühren bis zu 60 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden bei Raumtemperatur i. Vak. alle flüchtigen Bestandteile abgezogen, und der Rückstand wurde i. Hochvak. fraktioniert. Die Ausbeuten an Substitutionsprodukt lagen durchweg über 80%, bez. auf das Methylzinn-dimethylamid (Tab. 1).

Aufnahme der PMR-Spektren: Die PMR-Spektren wurden bei 32° mit einem A 60 Analytical NMR-Spektrometer der Varian Ass., Palo Alto, bei 60 MHz an 20-proz. Lösungen in CCl₄ mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ (in Hz) (Tab. 3 und 4) beziehen sich auf das TMS-Signal, wobei nach niedrigeren Feldstärken positive Werte angegeben werden. Die Genauigkeit wird auf ± 0.5 Hz geschätzt.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen δ (Hz) und Kopplungskonstanten J (Hz) von Methylzinn-dimethylamiden (CH₃)_{4-n}Sn[N(CH₃)₂]_n für n = 1, 2, 3 (ohne Lösungsmittel gemessen)

Verbindung	δ SnCH ₃	$J(^{117}\text{SnCH}_3)$	$J(^{119}\text{SnCH}_3)$	δ NCH ₃
(CH ₃) ₃ SnN(CH ₃) ₂	11.3	53.0	55.2	161.3
(CH ₃) ₂ Sn[N(CH ₃) ₂] ₂	13.0	57.7	60.0	163.3
CH ₃ Sn[N(CH ₃) ₂] ₃	16.2	65.6	68.5	162.7

Tab. 4. Chemische Verschiebungen δ (Hz) und Kopplungskonstanten J (Hz) für die Reaktionsprodukte der Methylzinn-dimethylamide mit Hexamethyldisilazan, HN[Si(CH₃)₃]₂. 20-proz. Lösungen in CCl₄

Verbindung	δ SnCH ₃	$J(^{117}\text{SnCH}_3)$	$J(^{119}\text{SnCH}_3)$	δ NCH ₃	$J(^{117}\text{SnNCH}_3)$	$J(^{119}\text{SnNCH}_3)$	δ NSiCH ₃	$J(^{29}\text{SiCH}_3)$
(CH ₃) ₃ SnN[Si(CH ₃) ₃] ₂	19.0	53.2	55.3	—	—	—	5.3	6.2
	⁶⁾ 18.8	53.4	55.8	—	—	—	5.0	6.6
(CH ₃) ₂ Sn $\begin{matrix} \text{N(CH}_3)_2 \\ \\ \text{N[Si(CH}_3)_3]_2 \end{matrix}$	21.8	57.5	60.5	155.8	43.5	45.5	6.0	6.4
[(CH ₃) ₂ N] ₂ Sn $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N[Si(CH}_3)_3]_2 \end{matrix}$	26.5	67.5	70.2	161.2	45.2	47.2	7.7	6.3
	^{*)} 26.0	67.5	70.5	161.0	45.2	47.1	9.2	6.37
HN[Si(CH ₃) ₃] ₂	—	—	—	—	—	—	-3.3	6.56
N[Si(CH ₃) ₃] ₃ ⁶⁾	—	—	—	—	—	—	10.7	6.76

^{*)} Ohne Lösungsmittel.

⁶⁾ H. SCHMIDBAUR, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2336 [1963].