

JÖRG LORBERTH

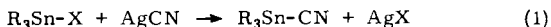
Darstellung von Organozinn-cyaniden des Typs R_3SnCN und $R_2Sn(CN)_2$

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 20. Oktober 1964)

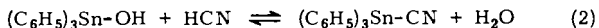
Bei der Umsetzung von Tri- und Diorganylzinn-diäthylamiden $R_3SnN(C_2H_5)_2$ bzw. $R_2Sn[N(C_2H_5)_2]_2$ ($R = \text{Alkyl bzw. Aryl}$) mit wasserfreier Blausäure in inerten Lösungsmitteln erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute die entsprechenden Organozinn-cyanide R_3SnCN bzw. $R_2Sn(CN)_2$.

Die einzigen bisher bekannten Darstellungsmethoden für Organozinn-cyanide beschränkten sich auf zwei Reaktionsweisen: Umsetzung eines Organozinnhalogenids mit Silbercyanid¹⁻⁶ gemäß Gl. (1). Die zweite Methode beruht auf der Umsetzung eines Organozinnhydroxids mit wasserfreier Blausäure⁷ gemäß Gl. (2).



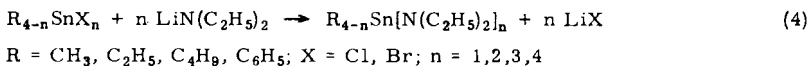
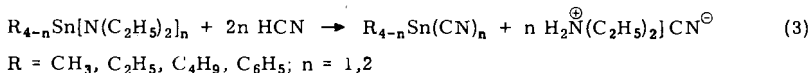
$R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_5$; $X = Cl, Br, J$

Lösungsmittel: Alkohol, CCl_4 , Benzol, Toluol, Xylol



Der Nachteil der genannten Verfahren war die erschwerte Reinigung der anfallenden Reaktionsprodukte.

Im folgenden wird nun eine Darstellungsmethode beschrieben, die reine Produkte in ausgezeichneten Ausbeuten liefert: Nach Gl. (3) erhält man durch Reaktion von Organozinn-diäthylamiden mit wasserfreier Blausäure in inerten Lösungsmitteln (z. B. Pentan) die entsprechenden Organozinn-cyanide. Die Reaktion wird in absolutem Diäthyläther oder in Pentan bei Temperaturen um -30° durchgeführt.



1) P. KULMIZ, J. prakt. Chem. **80**, 60 [1860].

2) A. CAHOURS, Liebigs Ann. Chem. **122**, 48 [1862].

3) J. G. F. DRUCE, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **44**, 340 [1925].

4) H. H. ANDERSON und J. A. VASTA, J. org. Chemistry **19**, 1300 [1954].

5) J. G. A. LUIJTEN und G. J. M. VAN DER KERK, Investigations in the Field of Organotin Chemistry, Greenford; Middlesex, England, Oct. 1955.

6) D. SEYFERTH und N. KAHLEN, J. org. Chemistry **25**, 809 [1960].

7) H. ZIMMER und K. LÜBKE, Chem. Ber. **85**, 1119 [1952].

Organozinn-diäthylamide lassen sich in guten Ausbeuten nach Gl. (4) herstellen⁸⁻¹¹⁾. Die für die Umsetzung benötigte Blausäure wurde nach einer Vorschrift aus Brauers Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie¹²⁾ dargestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Im Hinblick auf interessante Strukturprobleme der Methylzinnverbindungen wurden die Spektren von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCN}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$ auf eine mögliche Pentakoordination am Zinn näher untersucht. Mehrere Autoren haben bereits darüber referiert¹³⁾: eine planare Trimethylzinn-Gruppierung und an den Spitzen der trigonalen Bipyramide die Liganden X mit einer koordinativen Bindung zur nächsten Trimethylzinngruppe.

Im CsBr-Bereich finden sich nun je Verbindung zwei Banden:

$(\text{CH}_3)_3\text{SnCN}$: 550/cm (sst), 519/cm (sw); Intensitätsverhältnis 10:1

$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$: 592/cm (st), 531/cm (m); Intensitätsverhältnis 2:1

Die Zuordnung kann in diesem Fall eindeutig getroffen werden, die stärkere Bande bei 550 bzw. 592 kann der asymmetrischen Sn—C₃-Valenzschwingung zugeschrieben werden und die jeweils schwächere Bande bei 519 bzw. 531 der symmetrischen Sn—C₃-Valenzschwingung. Ihr Auftreten zeigt, daß im Trimethylzinn-cyanid die Trimethylzinn-Gruppe nicht mehr streng planar gebaut ist; aber aus dem Intensitätsverhältnis läßt sich eine mögliche Pentakoordination noch ableiten. Beim Dimethylzinn-dicyanid hingegen liegen bestimmt höher koordinierte Zustände vor, auch der extrem hohe Zersetzungspunkt von über 400° deutet auf ein Polymeres hin.

Herrn Professor Dr. E. WIBERG danke ich für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit. Fräulein G. AMANN danke ich für die Aufnahme der IR-Spektren, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Bereitstellung von Chemikalien. Die Firma DEGUSSA, Frankfurt (Main), Abteilung Forschung Anorg. Chemie, überließ uns freundlicherweise Proben von n-Butyllithium und Phenyllithium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das jeweilige *Organozinn-diäthylamid* wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit in absol. Diäthyläther oder Pentan gelöst und bei ca. —30° mit einem *Überschuß* an flüssiger, wasserfreier *Blausäure* versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mehrere Stdn. mittels Magnetrührer gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Im Hochvak. wurden schließlich alle flüchtigen Bestandteile der Reaktion — Lösungsmittel, überschüss. Blausäure, Diäthylammoniumcyanid — abkondensiert und der Rückstand mehrere Tage am Hochvak. belassen. Mit Ausnahme von Triphenylzinn-cyanid wurden alle Monocyanide noch durch Sublimation i. Hochvak. gereinigt; eine Sublimation der Dicyanide war nicht mehr möglich, da sie alle sehr hohe Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte aufweisen.

⁸⁾ E. WIBERG und R. RIEGER, Dtsch. Bundes-Pat. 1121050, C. A. 56, 14328 [1962].

⁹⁾ Dissertat. R. RIEGER, Univ. München 1962.

¹⁰⁾ Dissertat. D. SCHMID, Univ. München 1963.

¹¹⁾ I. M. THOMAS, Canad. J. Chem. 39, 1386 [1961].

¹²⁾ Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (G. Brauer), 2. Aufl., Bd. I, S. 584, F. Enke Verlag, Stuttgart 1960.

¹³⁾ J. LORBERTH und M.-R. KULA, Chem. Ber. 97, 3444 [1964], Zitate dort.

Tab. 1. Umsetzung von Organozinn-diäthylamiden $\bar{R}_3\text{SnN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit HCN

Ausgangs- verbindung	$(\text{CH}_3)_3\text{SnN}\bar{\text{A}}\text{t}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnN}\bar{\text{A}}\text{t}_2$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnN}\bar{\text{A}}\text{t}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnN}\bar{\text{A}}\text{t}_2$
g	7.5	10.2	13.5	17.0
mMol	31.7	36.6	37.4	40.4
Lösungsmittel	Pentan	Pentan	Pentan	Äther
g Ausb. an Cyanid	5.5	8.0	11.2	15.5
% Ausb.	91.5	94	95	98
Schmp.	182°	165°	88.5°	266°

Eigenschaft: Durchweg hydrolyseempfindliche, farbl., krist. Substanzen

Tab. 2. Umsetzung von Organozinn-bis-diäthylamiden $\bar{R}_2\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ mit HCN

Ausgangs- verbindung	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{N}\bar{\text{A}}\text{t}_2)_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{N}\bar{\text{A}}\text{t}_2)_2$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{N}\bar{\text{A}}\text{t}_2)_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{N}\bar{\text{A}}\text{t}_2)_2$
g	9.3	10.5	15.8	6.5
mMol	31.8	32.6	41.8	15.6
Lösungsmittel	Pentan	Pentan	Pentan	Pentan
g Ausb. an Cyanid	6.1	7.0	11.0	4.7
% Ausb.	96	94	92.5	93
Schmp. bzw. Zers.-Punkt	>400°!	226°	220°	265°

Eigenschaft: Durchweg hydrolyseempfindliche, farblose Pulver

Tab. 3. Analysenwerte der erhaltenen Organozinn-cyanide $\bar{R}_3\text{SnCN}$ und $\bar{R}_2\text{Sn}(\text{CN})_2$

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen				
		C	H	N	Sn	
$(\text{CH}_3)_3\text{SnCN}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NSn}$ (189.8)	Ber.	25.31	4.75	7.37	62.53
		Gef.	25.73	4.91	7.55	62.97
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCN}$	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NSn}$ (231.9)	Ber.	36.25	6.47	6.03	51.19
		Gef.	36.52	6.35	6.19	50.60
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCN}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NSn}$ (316.1)	Ber.	49.40	8.55	4.43	37.56
		Gef.	49.28	8.56	3.70	37.92
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}(\text{CN})$	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NSn}$ (376.0)	Ber.	60.69	4.02	3.73	31.60
		Gef.	60.40	4.24	3.89	30.38
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{Sn}$ (200.8)	Ber.	23.83	2.98	13.95	59.11
		Gef.	24.36	3.30	—	58.91
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Sn}$ (228.9)	Ber.	31.49	4.36	12.34	51.86
		Gef.	30.65	4.42	—	52.02
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Sn}$ (285.0)	Ber.	42.15	6.37	9.83	41.75
		Gef.	41.86	6.65	—	40.86
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Sn}$ (324.9)	Ber.	51.75	3.08	8.62	36.53
		Gef.	51.71	3.60	—	35.20

Die C,H- und N-Analysen der Monocyanide wurden von der Firma Alfred Bernhardt, Mühlheim/Ruhr, ausgeführt. Alle übrigen Analysen wurden von den Instituts-Mikrolaboratorien ausgeführt; von den hochschmelzenden Dicyaniden waren leider keine vernünftigen und reproduzierbaren Werte für Stickstoff zu erhalten. Zinn wurde durch Aufschluß der Verbindung mit Oleum pur. und Glühen zu SnO_2 bestimmt.

Infrarot-Spektren: Alle erhaltenen Organozinn-cyanide zeigten im IR-Spektrum die für die CN-Gruppierung typische Schwingungsbande bei $\sim 2160/\text{cm}$. Es ergab sich kein Anhaltspunkt für das Vorliegen einer Isonitrilverbindung, auch nicht als Nebenprodukt oder Verunreinigung. In Tab. 4 wird die Lage der Nitrilbande bei den einzelnen Verbindungen aufgeführt.

Tab. 4. Lage der Nitrilbande (in cm^{-1}) in den IR-Spektren der Organozinn-cyanide R_3SnCN und $\text{R}_2\text{Sn}(\text{CN})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$)

	Methylzinn-cyanide	Äthylzinn-cyanide	Butylzinn-cyanide	Phenylzinn-cyanide
Monocyanid	2163	2160	2169	2155
Dicyanid	2174	2146	2174	2179

Die IR-Spektren der Verbindungen wurden als Suspension in Nujol und Hostafion mit einem Perkin Elmer 21 Infrarotspektrophotometer mit NaCl- bzw. CsBr-Optik aufgenommen¹⁴⁾.

Tab. 5. IR-Banden (cm^{-1}) der Organozinn-cyanide $(\text{CH}_3)_3\text{SnCN}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$

$(\text{CH}_3)_3\text{SnCN}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$		$(\text{CH}_3)_3\text{SnCN}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$
3030 m	3030 m	} νCH_3	1259 s	1259 m
2924 m	2933 m		1206 m	1211 sh δSnCH_3
2163 sw	2174 sw CN		1193 m	1195 m
1750 sw	1795 sw		781 sst	813 sst $\rho\text{Sn}-\text{CH}_3$
1715 sw	1736 m			801 sst
	1709 sh			779 sw
	1595 st			722 sw
	1412 m		546 sst	592 st $\nu_{\text{as}}\text{Sn}-\text{C}$
			515 ssw	531 m $\nu_s\text{Sn}-\text{C}$

¹⁴⁾ Die IR-Spektren der oben beschriebenen Organozinn-cyanide sollen demnächst in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., referiert werden.