

Ein neues anorganisches Ringsystem: Cyclotristannazan

Herbert W. Roesky* und Hartmut Wiezer

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt am Main,
D-6000 Frankfurt/M. 50, Niederurseler Hang

Eingegangen am 5. Dezember 1973

Ein neues anorganisches Ringsystem (6), das aus einem sechsgliedrigen Zinn-Stickstoff-Ring (Cyclotristannazan) besteht und durch drei trimere Phosphornitriddifluorid-Ringe substituiert ist, wird durch Reaktion von $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NP}_3\text{N}_3\text{F}_5$ mit Trifluoressigsäureanhydrid dargestellt. 6 wurde durch die IR-, NMR- und Massenspektren charakterisiert.

A Novel Inorganic Ring System: Cyclotristannazane

A new inorganic ring system (6), which consists of a six-membered tin-nitrogen ring (cyclo-tristannazane) and which is substituted by three trimeric phosphonitrile difluoride rings, has been prepared by the reaction of $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NP}_3\text{N}_3\text{F}_5$ with trifluoroacetic anhydride. 6 was identified by i.r., n.m.r., and mass spectra.

Es sind zahlreiche Verbindungen bekannt, die die trimere Einheit $(\text{PNX}_2)_3$ enthalten. Dabei kann X sowohl ein anorganischer als auch ein organischer Substituent sein¹⁻³).

Im Gegensatz dazu gibt es wenige Systeme, wo diese Ringe an ein Zentralatom gebunden sind. Kürzlich gelang uns die Synthese von $\text{B}(\text{NHP}_3\text{N}_3\text{F}_5)_3$, das sehr einfach aus BCl_3 und $\text{H}_2\text{NP}_3\text{N}_3\text{F}_5$ zugänglich ist⁴).

Im Rahmen unserer Arbeiten über anorganische Ringe erschien es uns reizvoll, Moleküle herzustellen, bei denen diese trimeren Phosphazene an andere anorganische Ringe gebunden sind. Dabei verfolgten wir zwei Synthesemöglichkeiten: Einmal die direkte Reaktion des Phosphazens mit verschiedenen Ringen und zum anderen die Erzeugung instabiler Zwischenstufen, die sich zu größeren Einheiten zusammenschließen. Es stellte sich heraus, daß die direkte Umsetzung wegen der Reaktionsträgheit des Phosphazens nicht erfolgreich war. Es ist andererseits bekannt, daß PNCl_2 und SNCl sehr leicht trimerisieren, während substituierte Derivate sich häufig anders verhalten. Dies konnten wir am Beispiel des $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}_3$ zeigen, bei dem $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{Cl}$ und PNCl_2 entstehen. Das gewünschte monomere $\text{CF}_3\text{S}=\text{N}$ ließ sich nicht isolieren⁵). Überträgt man jedoch dieses Reaktionsprinzip auf Zinn-Stickstoff-

¹) H. R. Allcock, Phosphorus Nitrogen Compounds, Academic Press, New York 1972.

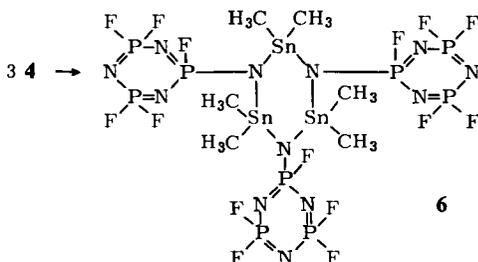
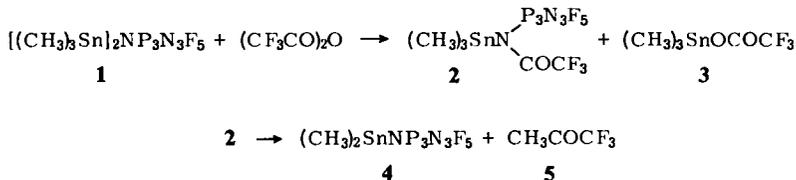
²) J. Haiduc, Inorganic Ring Systems, Wiley-Interscience, London, New York, Sydney, Toronto 1970.

³) S. Pantel und M. Becke-Goehring, Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1969.

⁴) H. W. Roesky, Chem. Ber. 105, 1726 (1972).

⁵) H. W. Roesky und S. Tutkunkardes, Chem. Ber. 107, 508 (1974).

Verbindungen, so erhält man mit dem Bis(trimethylstannyl)amino-Derivat **1** vom trimeren Phosphazenenring ein instabiles Zwischenprodukt **2**, das unter Eliminierung von Trifluoressigsäure **5** zu dem trimeren Zinn-Stickstoff-Ring **6** reagiert.



3 konnte charakterisiert werden durch Vergleich der physikalischen Daten mit einer authentischen Probe⁶⁾. Die Eigenschaften von **5** stimmen mit Literaturangaben⁷⁾ überein. **2** läßt sich nicht in reiner Form isolieren und zersetzt sich beim Erwärmen im Vakuum zu **6**. Der farblose Festkörper **6** ist in Diäthyläther löslich; beim Abziehen des Äthers bilden sich Einkristalle, die bis zu 1–2 g wiegen können. Aufgrund des Massenspektrums wird die angegebene Strukturformel wahrscheinlich gemacht. Das Molekül-Ion wird nicht beobachtet, jedoch erscheint das Fragment M–CH₃ mit einer relativen Intensität von 100%. Aus massenspektrometrischen Untersuchungen an alkylierten Zinnverbindungen ist bekannt, daß das Molekül-Ion stets mit geringer Intensität oder überhaupt nicht beobachtet wird^{8–10)}. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur äquivalente Methylprotonen. Die ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Daten bestätigen die trimere Phosphazenenstruktur¹¹⁾, während Trifluormethylgruppen in **6** nicht mehr beobachtet werden.

Bisher sind zwei cyclische Zinn-Stickstoff-Verbindungen mit organischen Substituenten bekannt¹²⁾. Aufgrund der oben beschriebenen einfachen Synthese sollte es möglich sein, nach dieser Methode weitere Heterocyclen herzustellen. Die entsprechende Umsetzung mit trimerem Phosphornitridchlorid führt zu Verbindungen mit polymerer Struktur.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise vom *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt.

6) C. Poder und J. R. Sams, *J. Organomet. Chem.* **19**, 67 (1969).

7) R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3565.

8) M. Gielen und S. Mayence, *J. Organomet. Chem.* **12**, 363 (1968).

9) K. Licht, H. Geissler, P. Kochler, K. Hoffmann, H. Schnorr und H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **385**, 271 (1971).

10) H. W. Roesky und H. Wiezer, *Chem. Ber.* **104**, 2258 (1971).

11) H. W. Roesky und E. Janßen, *Z. Naturforsch.* **26B**, 679 (1971).

12) K. Jones und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1944.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Für die physikalischen Untersuchungen wurden folgende Geräte verwendet: IR-Gerät 457 von Perkin-Elmer; NV 14 für NMR von Varian, als äußere Standards dienten 85proz. H_3PO_4 , $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ und CFCl_3 ; CH 7 von Atlas für Massenspektren.

2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1,3,5-tris[2,4,4,6,6-pentafluor-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -cyclotri(phosphazen)-2-yl]-cyclotristannazan (6): Zu 5.71 g (1.0 mmol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NP}_3\text{N}_3\text{F}_5$ (1)¹³ in 50 ml CH_2Cl_2 läßt man 2.10 g (1.0 mmol) $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ in 20 ml CH_2Cl_2 tropfen. Anschließend wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, danach werden das Lösungsmittel und der feste Trifluoressigsäuretrimethylstannylester (3) i. Vak. abgezogen. Der flüssige Rückstand wird solange i. Vak. auf 80–90°C erhitzt, bis er zu einem Festkörper erstarrt. 6 löst sich in Diäthyläther, und nach langsamem Abdampfen scheiden sich große farblose Kristalle aus. Ausb. 2.93 g (75%), Schmp. 125–128°C.

Massenspektrum: $m/e = 50$ PF (1%); 69 PF₂ (4%); 107 PF₄ (2%); 114 P₂NF₂ (2%); 120 Sn (1%); 135 CH₃Sn (1%); 139 SnF (10%); 148 SnN₂ (1%); 152 P₂NF₄ (1%); 169 (CH₃)₂SnF (15%); 197 P₃N₂F₄ (3%); 227 P₃N₃F₄NH₂ (3%); 230 P₃N₃F₅ (19%); 246 P₃N₃F₅NH₂ (21%); 345 SnNP₃N₃F₄ (18%); 365 SnNHP₃N₃F₅ (3%); 375 (CH₃)₂SnNP₃N₃F₄ (8%); 395 (CH₃)₂SnNHP₃N₃F₅ (4%); 552 Sn (4%); 571? Sn (6%); 574? Sn (8%); 743 CH₃Sn₂N₂(P₃N₃F₅)₂ (4%); 773 (CH₃)₃Sn₂N₂(P₃N₃F₅)₂ (10%); 790 ? Sn (10%); 952 M–P₃N₃F₅ (8%); 979 (M–CH₃)–(CH₃)₂SnF₂ (23%); 1137 M–3CH₃ (4%); 1167 M–CH₃ (100%). Von Bruchstücken, die Zinn enthalten, sind nur die Peaks mit dem Isotop ¹²⁰Sn angegeben. Die mit einem Fragezeichen versehenen Ionen enthalten Zinn, können aber nicht eindeutig zugeordnet werden. Beim Eingeben der Probe ins Massenspektrometer läßt sich Hydrolyse nicht ausschließen. — IR (KBr): 2960 s, 2900 s, 1985 s, 1440 s, 1400 s, 1270 st, 1210 m, 1100 m, 1070 m, 1053 st, 1002 m, 946 sst, 912 st, 815 sst, 790 st, 717 s, 691 cm⁻¹ m. — NMR: ¹H (CH_2Cl_2): $\delta -1.0$ ppm, $J(\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 72.3$, $J(\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 69.3$ Hz. ³¹P (CH_2Cl_2): $\delta_{\text{PF}} -20$, $\delta_{\text{PF}_2} -8$ ppm, Multiplett. ¹⁹F (CH_2Cl_2): $\delta +69.3$, $\delta +37.4$, ppm, Multiplett.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{F}_{15}\text{N}_{12}\text{P}_9\text{Sn}_3$ (1177.8) Ber. C 6.11 H 1.53 N 14.25 F 24.48

Gef. C 6.3 H 1.6 N 14.3 F 23.3

¹³) H. W. Roesky und H. Wiezer, Chem. Ber. 106, 280 (1973).