

Substitutionsreaktionen an zinn- und siliciumhaltigen Verbindungen

Herbert W. Roesky* und Hartmut Wiezer

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

Eingegangen am 15. März 1974

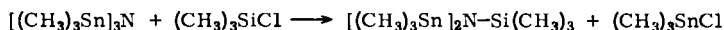
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$ reagiert mit den Silylchloriden $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, CH_3SiCl_3 und SiCl_4 unter Spaltung einer Sn–N-Bindung. Dabei bilden sich die Verbindungen 1–4. Bei der Umsetzung von 2 und 3 mit AgNCO und AgNCS entstehen die entsprechenden Pseudohalogenide 5–8. Das Verhalten von $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$, 1, 2, 3 und 7 gegenüber S_4N_4 wird untersucht. Dabei konnten die neuen Schwefeldiimide 9 und 10 isoliert werden.

Substitution Reactions at Tin- and Silicon-containing Compounds

$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$ reacts with the silicon chlorides $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, CH_3SiCl_3 , and SiCl_4 under cleavage of a Sn–N bond to form the compounds 1–4. 2 and 3 react with AgNCO and AgNCS to yield the corresponding pseudohalides 5–8. The behaviour of $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$, 1, 2, 3, and 7 towards S_4N_4 is investigated; the new sulfur diimides 9 and 10 could be isolated.

Vor kurzem berichteten wir über die erfolgreiche Spaltung der Silicium-Stickstoff-¹⁾ und der Zinn-Stickstoff-²⁾ Bindung mit S_4N_4 . Dieser Weg eröffnet präparativ interessante Möglichkeiten, S_4N_4 als Ausgangsverbindung für die Darstellung metallorganischer Schwefel-Stickstoff-Verbindungen zu verwenden³⁾. Aufgrund der geringeren Sn–N-Bindungsenergie im Vergleich zur entsprechenden Siliciumbindung erschienen uns gemischt substituierte Derivate, die Silicium- und Zinnreste enthalten, für diese Untersuchungen besonders geeignet.

Gemischte Derivate erhielt man bisher im wesentlichen durch Salzreaktionen oder Transaminierungen⁴⁾. Wir setzten Tris(trimethylstannyl)amin mit Silylchloriden um, wobei exotherm unter Spaltung einer Sn–N-Bindung die Verbindungen 1–4 gebildet werden.



1

Nach Abziehen des entstehenden Trimethylzinnchlorids können 1–4 durch Vakuumdestillation isoliert werden.

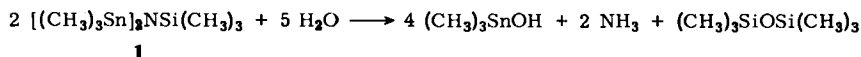
1) H. W. Roesky und M. Dieltl, *Angew. Chem.* **85**, 453 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 424 (1973).

2) H. W. Roesky und H. Wiezer, *Angew. Chem.* **85**, 722 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 674 (1973).

3) D. Hänssgen und W. Roelle, *J. Organomet. Chem.* **56**, C 14 (1973).

4) K. Jones und M. F. Lappert, *Organomet. Chem. Rev.* **1**, 67 (1966).

1 reagiert mit Wasser explosionsartig entsprechend folgender Gleichung:



Tab. I. Neue zinn- und siliciumhaltige Verbindungen

Verbindung	Ausb. (%)	Sdp. (°C/Torr)	Schmp. (°C)
1 [(CH ₃) ₃ Sn] ₂ NSi(CH ₃) ₃	85	52/0.4	
2 [(CH ₃) ₃ Sn] ₂ NSi(CH ₃) ₂ Cl	83	65/0.1	
3 [(CH ₃) ₃ Sn] ₂ NSi(CH ₃)Cl ₂	88	74/0.1	
4 [(CH ₃) ₃ Sn] ₂ NSiCl ₃	86	84/0.4	46–48
5 [(CH ₃) ₃ Sn] ₂ NSi(CH ₃) ₂ NCO	88	66/0.1	
6 [(CH ₃) ₃ Sn] ₂ NSiCH ₃ (NCO) ₂	86	80/0.1	
7 [(CH ₃) ₃ Sn] ₂ NSi(CH ₃) ₂ NCS	90	80/0.1	
8 [(CH ₃) ₃ Sn] ₂ NSiCH ₃ (NCS) ₂	82	102/0.1	25–28
9 (CH ₃) ₃ Sn–N=S=N–Sn(CH ₃) ₃	94	45/0.01 subl.	60–62
10 (CH ₃) ₃ Sn–N=S=N–Si(CH ₃) ₃	71	53/0.4	

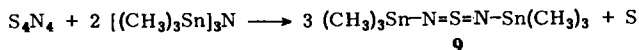
Bei der teilchlorierten Verbindung **2** wird bei der Hydrolyse offensichtlich zuerst die Silicium-Chlor-Bindung angegriffen. Massenspektrometrisch ließ sich folgendes Siloxan nachweisen:



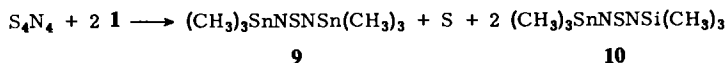
2–4 reagieren auch bei mehrstündigem Erhitzen auf etwa 100°C nicht mehr mit überschüssigem Tris(trimethylstannyl)amin.

Mit AgNCO oder AgNCS werden die Chloratome in **2** und **3** leicht substituiert. Durch den Austausch der Chloratome gegen die weniger elektronenziehenden Pseudohalogenide wird die Basizität des zentralen Stickstoffatoms erhöht. **5–8** sind im Ölpumpenvakuum ohne Zersetzung destillierbar.

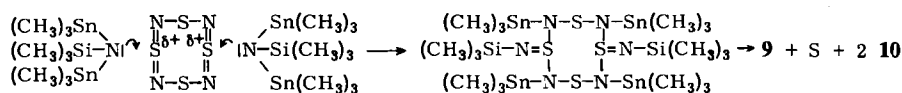
S₄N₄ reagiert im Molverhältnis 1:2 mit [(CH₃)₃Sn]₃N oder **1** in Methylenechlorid bei Raumtemperatur exotherm zu folgenden Reaktionsprodukten:



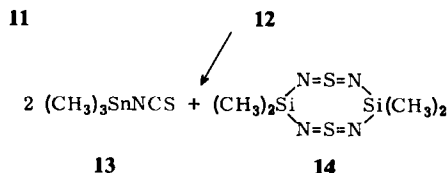
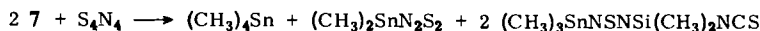
Wie aus früheren Untersuchungen hervorgeht²⁾, beobachtet man bei Organozinn-Stickstoff-Verbindungen neben Spaltungen an der Sn–N-Bindung auch einen leichten Angriff an der Sn–C-Bindung. **9** und Schwefel bilden bei 40°C (CH₃)₂SnN₂S₂ und (CH₃)₄Sn²⁾. Bei der Umsetzung von S₄N₄ mit **1** entsteht zunächst auch **9** und Schwefel sowie **10**. **9** reagiert dann, wie oben beschrieben, zu (CH₃)₄Sn und (CH₃)₂SnN₂S₂ weiter.



Als einleitender Schritt für sämtliche Reaktionen mit S_4N_4 erscheint ein nucleophiler Angriff des Aminstickstoffs auf ein Schwefelatom des S_4N_4 -Rings plausibel, wobei jeweils zwei Metall-Stickstoff-Bindungen gespalten werden:



Die Verbindungen $(CH_3)_3SnN[Si(CH_3)_3]_2$ und **3** setzen sich auch bei Temperaturen bis $100^\circ C$ nicht mit S_4N_4 um, während **7** (und **2**) folgenden Reaktionsablauf zeigen:



Wird anstelle von **7** Verbindung **2** eingesetzt, so entstehen neben dem achtgliedrigen siliciumhaltigen Schwefel-Stickstoff-Ring **14**⁵⁾ 2 mol Trimethylstannylchlorid.

Tab. 2. 1H -NMR-Daten der neuen Verbindungen

Verbindung	$\delta SiCH_3$ (ppm)	$\delta SnCH_3$ (ppm)	$^2J(^1H-^{119}Sn)$ (Hz)	$^2J(^1H-^{117}Sn)$ (Hz)
1	-0.05	-0.24	55.2	53.9
2	-0.40	-0.32	56.5	53.6
3	-0.72	-0.37	57.2	55.0
4	—	-0.43	57.4	55.4
5	-0.22	-0.29	56.4	54.0
6	-0.37	-0.35	56.9	54.3
7	-0.27	-0.33	56.4	53.9
8	-0.46	-0.40	56.9	54.4
9	—	-0.41	59.0	56.4
10	-0.19	-0.43	58.5	56.0

Wie aus den NMR-Daten der Tab. 2 hervorgeht, sind die chemischen Verschiebungen $\delta SiCH_3$ und $\delta SnCH_3$ von den Substituenten abhängig. Je mehr Methylgruppen durch elektronenziehende Substituenten ersetzt sind, desto geringer ist die elektronische Abschirmung der übrigen Protonen. Die Signale sind nach niedrigeren Feldstärken verschoben. Die Kopplungskonstante $J(^1H-^{119}Sn)$ zeigt einen charakteristischen Gang zu höheren Werten, wenn die Methylgruppen durch elektronenziehende Reste substituiert sind. Jedoch ist ein Unterschied in den Isocyanat- und Isothiocyanatderivaten nicht mehr feststellbar.

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

⁵⁾ H. W. Roesky und H. Wiezer, *Chemiker-Ztg.* **97**, 661 (1973).

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in sorgfältig getrockneten Geräten und Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: kapillar zwischen KBr-Platten, Gerät 157 von Perkin-Elmer; ¹H-NMR-Spektren: Gerät NV 14 von Varian, (CH₃)₄Si innerer Standard, Feststoffe in CH₂Cl₂.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 1–4: Zu einem Überschuß an Silylchlorid wird langsam Tris(trimethylstannyl)amin zugetropft. Anschließend erhitzt man 2 h auf 70°C, zieht das überschüss. Silylchlorid und das entstandene Trimethylzinnchlorid i. Vak. ab und destilliert den Rückstand. Bei der Darstellung von 3 und 4 wird die Reaktion in Äther ausgeführt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 5–8: Zu einem Überschuß AgNCO bzw. AgNCS läßt man unter Rühren 2 bzw. 3 zutropfen. Nach 10 h wird das Reaktionsprodukt aus dem Gemisch abdestilliert.

N,N-Bis(trimethylstannyl)trimethylsilylamin (1): IR: 2960 m, 2910 s, 1410 s, 1265 m, 1250 sst, 1203 s, 1195 s, 1120 s, 918 sst, 838 sst, 766 sst, 710 s, 680 s, 660 cm⁻¹ st.

C₉H₂₇NSiSn₂ (414.2) Ber. C 26.09 H 6.52 N 3.38 Gef. C 26.1 H 6.5 N 3.3

N,N-Bis(trimethylstannyl)chlordimethylsilylamin (2): IR: 2960 m, 2910 m, 1700 s, 1400 s, 1250 st, 1198 s, 1187 s, 1100 s, 1040 s, 980 s, 950 sst, 879 s, 825 m, 790 m, 779 sst, 708 m, 655 cm⁻¹ sst.

C₈H₂₄ClNSiSn₂ (434.7) Ber. C 22.12 H 5.53 Cl 8.20 Gef. C 22.1 H 5.5 Cl 8.2

N,N-Bis(trimethylstannyl)dichlormethylsilylamin (3): IR: 2960 s, 2900 s, 1400 s, 1255 m, 1200 s, 1190 s, 975 sst, 785 sst, 770 sst, 725 st, 655 cm⁻¹ sst.

C₇H₂₁Cl₂NSiSn₂ (455.2) Ber. C 18.50 H 4.53 Cl 15.63 Gef. C 18.5 H 4.5 Cl 15.5

N,N-Bis(trimethylstannyl)trichlorsilylamin (4): IR: 2960 s, 2900 s, 1400 s, 1201 s, 1193 m, 1090 s, 1000 sst, 780 sst, 715 sst, 660 cm⁻¹ sst.

C₆H₁₈Cl₃NSiSn₂ (475.7) Ber. C 15.35 H 3.79 Cl 22.42 Gef. C 15.1 H 3.9 Cl 22.1

N,N-Bis(trimethylstannyl)isocyanatodimethylsilylamin (5): IR: 2980 m, 2930 s, 2300 sst, 1420 s, 1340 s, 1260 st, 1197 s, 1110 s, 1045 s, 990 s, 950 sst, 885 s, 830 m, 778 sst, 715 s, 670 cm⁻¹ m.

C₉H₂₄N₂OSiSn₂ (441.2) Ber. C 24.47 H 5.44 N 6.34 Gef. C 24.6 H 5.5 N 6.5

N,N-Bis(trimethylstannyl)diisocyanatomethylsilylamin (6): IR: 2980 s, 2930 s, 2300 sst, 1440 s, 1268 m, 1198 s, 1115 s, 985 sst, 800 st, 778 st, 745 st, 670 cm⁻¹ st.

C₉H₂₁N₃O₂SiSn₂ (468.2) Ber. C 23.06 H 4.48 N 8.97 Gef. C 22.9 H 4.5 N 9.0

N,N-Bis(trimethylstannyl)isothiocyantodimethylsilylamin (7): IR: 2960 s, 2910 s, 2095 sst, 1405 s, 1260 m, 1195 s, 962 st, 787 st, 720 s, 665 s, 650 cm⁻¹ s.

C₉H₂₄N₂SSiSn₂ (457.2) Ber. C 23.64 H 5.25 N 6.12 Gef. C 23.7 H 5.3 N 6.1

N,N-Bis(trimethylstannyl)diisothiocyantomethylsilylamin (8): IR: 2980 s, 2910 s, 2090 sst, 1410 s, 1270 m, 1200 s, 1110 s, 1015 st, 990 sst, 875 s, 790 sst, 745 st, 665 cm⁻¹ st.

C₉H₂₁N₃S₂SiSn₂ (500.2) Ber. C 21.61 H 4.20 N 8.40 Gef. C 21.5 H 4.3 N 8.5

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 9 und 10: Die doppelte molare Menge [(CH₃)₃Sn]₃N bzw. [(CH₃)₃Sn]₂NSi(CH₃)₃ (1) wird unter Rühren zu einer Suspension von S₄N₄ in CH₂Cl₂ getropft. Es wird ca. 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Produkte i. Vak. abgezogen, und der Rückstand wird sublimiert

(9) bzw. destilliert (10). Bei 10 erzielt man höhere Ausbeuten, wenn das Reaktionsgemisch ohne Lösungsmittel längere Zeit erhitzt wird. Der Rückstand besteht aus $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{N}_2$, das durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 gereinigt werden kann²⁾.

N,N'-Bis(trimethylstannyl)schwefeldiimid (9): IR: 2960 s, 2910 s, 1405 s, 1185 m, 1163 sst, 1003 m, 772 sst, 655 cm^{-1} s.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SSn}_2$ (387.2) Ber. C 18.61 H 4.67 S 8.26 Gef. C 18.3 H 4.5 S 7.7

N-(Trimethylsilyl)-*N'*-(trimethylstannyl)schwefeldiimid (10): IR: 2960 m, 2910 s, 1405 s, 1253 st, 1220 sst, 1190 st, 1110 m, 985 s, 847 sst, 779 st, 760 st, 710 cm^{-1} m.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SSiSn}$ (296.6) Ber. C 24.36 H 6.08 N 9.46 Gef. C 23.8 H 5.9 N 8.9

Umsetzung von 2 und 7 mit S_4N_4 : 0.1 mol 2 oder 7 werden langsam zu 0.05 mol S_4N_4 gegeben. Nach 10 h Rühren bei $90-100^\circ\text{C}$ wird Trimethylzinnchlorid (bei 2) bzw. $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ (bei 7) i. Vak. abgezogen und $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{N}_4\text{S}_2$ (14) bei 0.3 Torr zwischen 30 und 40°C sublimiert. Der Rückstand, aus CH_2Cl_2 umkristallisiert, ergibt $(\text{CH}_3)_2\text{SnN}_2\text{S}_2$ (11), 14⁵⁾ und 11²⁾ stimmen mit Literaturangaben überein. 13 wurde destillativ von 11 abgetrennt, Sdp. $120^\circ\text{C}/0.1$ Torr, und IR- bzw. massenspektrometrisch nachgewiesen⁶⁾.

⁶⁾ J. S. Thayer und D. P. Stommen, J. Organomet. Chem. 5, 383 (1966).