

Eine einfache Synthese von *N*-Organyl-*N'*-stannylcarbodiimiden

Dieter Hänssgen* und Detlev Hajduga

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn,
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

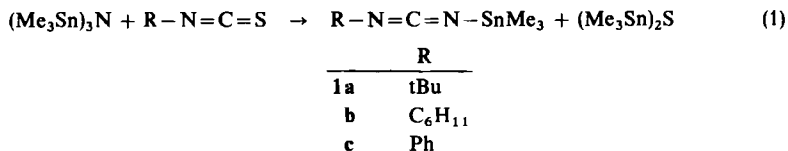
Eingegangen am 18. Mai 1977

A Novel Synthetic Route to *N*-Organo-*N'*-stannylcarbodiimides

Tris(trimethylstannyl)amine reacts with organoisothiocyanates in an addition elimination reaction to form *N*-organo-*N'*-stannylcarbodiimides of the type $R-N=C=N-Sn(CH_3)_3$ ($R = tBu, C_6H_{11}$, or Ph) in high yields. The compounds were characterized by elemental analysis and NMR ($^1H, ^{13}C$), IR-, and mass spectra.

N-Stannylcarbodiimide und ihre Siliciumanaloga werden seit einigen Jahren zunehmend zur Herstellung neuer Verbindungen mit NCN-Heteroatomsequenzen eingesetzt.

Während Silylcarbodiimide vom Typ $Me_3Si-N=C=N-R$ ($R = \text{Alkyl}$ oder Aryl) nach verschiedenen Verfahren zugänglich sind, ist in der Reihe der homologen Stannylverbindungen lediglich das Tritylderivat $Ph_3Sn-N=C=N-CPh_3$ beschrieben worden^{1,2}. Ein einfaches Prinzip zur Herstellung weiterer Vertreter dieser Stoffklasse beruht auf der Umsetzung von Tris(trimethylstannyl)amin mit Alkyl- oder Arylisothiocyanaten in *n*-Hexan:



Die Verbindungen kristallisieren beim Abkühlen aus der Reaktionslösung aus und lassen sich ohne Umkristallisation mit über 90% Ausbeute analysenrein isolieren.

Die im ^{13}C -NMR-Spektrum für das mittelständige C-Atom der $N=C=N$ -Gruppierung registrierten charakteristischen chemischen Verschiebungen δ zwischen 125 und 133 ppm (int. TMS) bestätigen die angegebenen Konstitutionen und schließen die alternativen Cyanamidkonstitutionen aus³. Im Massenspektrum treten als Fragmente der höchsten Massenzahlen die den einfachen Formeleinheiten entsprechenden Molekülionen auf. Die bei kryoskopischen Molekülmassebestimmungen beobachtete partielle Assoziation von **1b** und **1c** in Lösung erfolgt nach IR-spektroskopischen Untersuchungen über Pentakoordination am Zinn.

¹) R. A. Cardona und E. J. Kupchik, J. Organomet. Chem. 34, 129 (1972).

²) R. A. Cardona und E. J. Kupchik, J. Organomet. Chem. 43, 163 (1972).

³) I. Ruppert, Angew. Chem., im Druck; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Druck.

Tab. 1. Eigenschaften der dargestellten Carbodiimide **1a-c**

-N'-(trimethylstannyl)- carbodiimid	Schmp. °C	Ausb. g (%) ^{a)}	Summenformel		Analyse		
			Molmasse Ber.	Gef.	C	H	N
1a <i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl-	113	2.39 (92)	C ₈ H ₁₈ N ₂ Sn 261.0	260 ^{a)}	Ber. 36.82 Gef. 36.56	6.95 6.90	10.73 10.64
1b <i>N</i> -Cyclohexyl-	159	2.78 (97)	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ Sn 287.0	387 ^{b)}	Ber. 41.85 Gef. 42.11	7.03 7.03	9.76 9.86
1c <i>N</i> -Phenyl-	136	2.63 (94)	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Sn 281.0	579 ^{a)}	Ber. 42.74 Gef. 42.80	5.02 5.04	9.97 10.00

a) Kryoskopisch in Benzol.

b) Kryoskopisch in 1,2-Dibromethan.

c) Erhalten aus einem Ansatz von je 10 mmol N(SnMe₃)₃ und Organylisothiocyanat.Tab. 2. Spektroskopische Daten der Verbindungen **1a-c**

Verbindung	¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂) δ ^{a)}	¹³ C{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃) δ ^{a)}	IR νN=C=N [cm ⁻¹] ^{b)}	MS (70 eV) [m/e] ^{c)}
1a	9H (C(CH ₃) ₃) 1.22(s) 9H (Sn(CH ₃) ₃) 0.45(s); <i>J</i> (¹ HC- ^{117/119} Sn) 56.5/59.5 Hz	(CH ₃) 31.0, (NC) 53.4, (NCN) 132.9, (SnCH ₃) 3.7; <i>J</i> (¹³ C- ^{117/119} Sn) 38/41 Hz	2170, 2090	262 (6.7%, M ⁺)
1b	11H (C ₆ H ₁₁) 0.92 – 2.25(m) 9H (Sn(CH ₃) ₃) 0.47 (s); <i>J</i> (¹ HC- ^{117/119} Sn) 56.5/59.0 Hz	(C ₆ H ₁₁) C-1 55.4, C-2 34.6, C-3 25.7, C-4 25.5, (NCN) 128.4, (SnCH ₃) 1.2; <i>J</i> (¹³ C- ^{117/119} Sn) 51/54 Hz	2190, 2100	288 (12.6%, M ⁺)
1c	5H (C ₆ H ₅) 6.78 – 7.45(m), 9H (Sn(CH ₃) ₃) 0.58(s); <i>J</i> (¹ HC- ^{117/119} Sn) 57.0/60.0 Hz	(C ₆ H ₅) C-1 145.0, C-2 120.5, C-3 129.3, C-4 121.6; (NCN) 125.6, (SnCH ₃) – 0.19; <i>J</i> (¹³ C- ^{117/119} Sn) 48/51 Hz	2170, 2110	282 (33.9%, M ⁺)

a) Tetramethylsilan als int. Standard.

b) Nujol-Susp. zwischen KRS-5-Fenstern.

c) ¹³C-^{117/119}Sn

Experimenteller Teil

Analytische und spektroskopische Untersuchungen: Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor E. Pascher, Bonn. Molmassen: Kryoskop. mit einem Gerät der Fa. Normag, Hofheim/Taunus. – IR-Spektren: Perkin-Elmer, Typ 457. – ¹H-NMR-Spektren: 60 MHz-Spektrograph Varian A 56/60. – ¹³C-NMR-Spektren: Geräte der Typen WP-60 und WH-90 der Fa. Bruker (Karlsruhe). – Massenspektren (Elektronenstoßmethode): GC/MS-Einheit der Fa. LKB-Produkte, Bromma (Schweden), Typ 9000 S.

Ausgangssubstanzen: *tert*-Butyl-, Cyclohexyl- und Phenylisothiocyanat waren Handelsprodukte, Tris(trimethylstannyl)amin wurde in Anlehnung an bekannte Vorschriften durch Transaminierung von *N*-(Trimethylstannyl)dimethylamin mit Ammoniak hergestellt⁴⁾.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der N-Organyl-N'-(trimethylstannyl)carbodiimide 1a–c: Zu einer Lösung von 5.05 g (10.0 mmol) von Tris(trimethylstannyl)amin in 25 ml *n*-Hexan werden bei Raumtemp. 10.0 mmol Organylisothiocyanat aus einer Injektionspritze zugetropft. Die Reaktionslösung erwärmt sich. Nach dem Abkühlen fallen farblose Kristalle aus, die durch eine geschlossene Fritte abgesaugt, mit wenig *n*-Hexan gewaschen und anschließend bei Raumtemp. i. Ölpumpenvak. getrocknet werden. Eigenschaften der Verbindungen s. Tab. 1, spektroskopische Daten s. Tab. 2.

⁴⁾ K. Jones und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. 1965, 1944.