

Fluorhaltige zinnorganische Verbindungen als Synthesebausteine für anorganische Ringsysteme

Herbert W. Roesky*, Manfred Diehl und Manfred Banek

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

Eingegangen am 21. Juli 1977

Durch Austauschreaktionen am $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{O}$ mit Si–N- und Sn–N-Verbindungen erhält man **1a** und **1b**. SnCl_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und AsCl_3 reagieren mit **1b** zu den acyclisch und cyclisch substituierten Trifluormethansulfonamid-Derivaten **2**, **4**, **5**. Bei den Reaktionen zu den cyclischen Verbindungen wird die Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ beobachtet. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert. Die Umsetzung des Natrium-hexamethylidisilazans mit $\text{ClSN}=\text{CCl}_2$ eignet sich zur Darstellung eines asymmetrischen Schwefel(II)-diamids **3**. **5** und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ergeben den Si–N-Vierring **6**. – Die neuen Verbindungen werden aufgrund von Massen- und NMR-Spektren charakterisiert.

Fluorine-containing Tinorganic Compounds as Building Blocks for Inorganic Ring Systems

Exchange reactions of $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{O}$ with Si–N- and Sn–N-compounds lead to **1a** and **1b**. SnCl_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, and AsCl_3 react with **1b** to form acyclic- and cyclic-substituted derivatives of trifluoromethanesulfonamide **2**, **4**, **5**. In the reactions yielding the cyclic compounds the formation of $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ and $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ is observed. The reaction mechanism is discussed. The sodium salt of hexamethylidisilazane and $\text{ClSN}=\text{CCl}_2$ can be used to form an asymmetric sulfur(II)-diamide **3**. **5** and $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ yield the four-membered Si–N-ring **6**. – The new compounds are characterized on the basis of mass and NMR spectra.

In einigen Beiträgen konnten wir zeigen, daß elektronenreiche Schwefel-Stickstoff-Ringe stabilisiert werden können durch elektronenziehende Substituenten oder durch die Ausbildung von Kationen^{1–4}). Eine besonders starke Änderung der Elektronendichte sollten deshalb FSO_2 - oder CF_3SO_2 -Gruppen bewirken. Wir nahmen daher Versuche zur Darstellung dieser Verbindungsklasse in Angriff, um ihre Bindungsverhältnisse und ihre Chemie zu studieren.

¹) H. W. Roesky, W. Grosse Böwing, I. Rayment und H. M. M. Shearer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 735.

²) H. W. Roesky und A. Hamza, Angew. Chem. 88, 226 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 226 (1976).

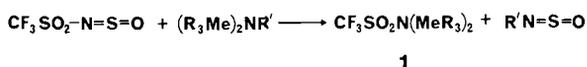
³) H. W. Roesky und E. Janßen, Chem.-Ztg. 98, 260 (1974).

⁴) H. W. Roesky, G. Holtschneider, H. Wiezer und B. Krebs, Chem. Ber. 109, 1358 (1976).

Darstellung und Eigenschaften der Ausgangsverbindungen

Als besonders erfolgreiches Syntheseprinzip hat sich in den letzten Jahren die Si–N- oder Sn–N-Spaltung mit Halogeniden erwiesen^{5–7}. Bekanntlich ist jedoch diese Methode wenig geeignet für fluorhaltige Schwefelverbindungen hoher Koordinationszahlen. Die Ursache hierfür liegt in der kinetischen Stabilität der Schwefel-Fluor-Bindung. Ersetzt man im $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ das am Schwefel gebundene Fluoratom durch ein Chloratom, so verlaufen die Spaltungsreaktionen in unübersichtlicher Weise und in der Regel nie zu den gewünschten Produkten. Dies gilt besonders, wenn bei der Reaktion Verbindungen mit mehreren Si–N- oder Sn–N-Bindungen eingesetzt werden.

Wir konnten nun über das Iminoschwefeloxid in einer Austauschreaktion die gesuchten Verbindungen darstellen⁸.

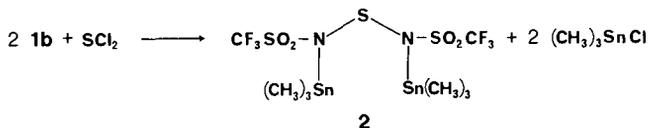


	Me	R	R'
1a	Si	CH ₃	CH ₃ - oder (CH ₃) ₃ Si
1b	Sn	CH ₃	(CH ₃) ₃ Sn

1a entsteht sowohl beim Einsatz von *N*-Methylhexamethylidisilazan als auch von Tris(trimethylsilyl)amin. Es fällt dabei auf, daß **1a** sublimierbar ist und ähnliche Eigenschaften hat wie das früher von uns⁶) hergestellte $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$, während **1b** ein nicht flüchtiger und ein wenig löslicher Feststoff ist. Massenspektroskopische Untersuchungen an **1b** ergeben, daß in der Gasphase nur monomere Moleküle vorliegen, während Molmasse-Untersuchungen in Lösung wegen zu geringer Löslichkeit nicht durchführbar waren. Wir nehmen intermolekulare Wechselwirkungen an, die zu einer Erhöhung der Koordinationszahl an den Zinnatomen führen. Die Wechselwirkungen können sowohl über Stickstoff-, Sauerstoff- als auch Fluoratom erfolgen⁴).

Reaktionen am *N,N*-Bis(trimethylstannyl)trifluormethansulfonamid (**1b**)

Für Folgereaktionen mit Halogeniden setzten wir das reaktivere Zinnderivat ein. Dabei beobachteten wir zwei charakteristische Reaktionen, einmal die Spaltung der Sn–N-Bindung mit Halogeniden und zum anderen die Eliminierung von Tetramethylzinn und Ringbildung. Dies sei an den folgenden Beispielen demonstriert. **1b** läßt sich mit Schwefel-dichlorid im Molverhältnis 2:1 unter Abspaltung von Trimethylzinnchlorid zu **2** umsetzen.



Während die erste Sn–N-Bindung in **1b** leicht reagiert, gelingt offensichtlich die Spaltung des zweiten als Folge der stark reduzierten Basizität des Stickstoffs in **2** durch SCL_2

⁵) O. J. Scherer, *Organomet. Chem. Rev. A* 3, 281 (1968).

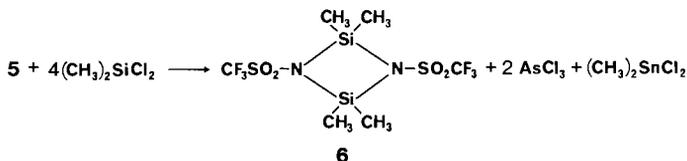
⁶) H. W. Roesky und H. Wiezer, *Chem. Ber.* 106, 280 (1973).

⁷) H. W. Roesky und H. Wiezer, *Chem. Ber.* 104, 2258 (1971).

⁸) H. W. Roesky und G. Holschneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 378, 168 (1970).

Obwohl wir bei dieser Reaktion keine Zwischenprodukte isoliert haben und die NMR-Untersuchungen nicht aussagekräftig sind, nehmen wir für den Reaktionsablauf vorstehendes Schema an.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum weist auf die Nichtäquivalenz der CF_3SO_2 -Gruppen in **5** hin, es werden zwei intensitätsgleiche Signale beobachtet. Im Massenspektrum wird das Molekül-Ion vermindert um eine Methylgruppe bei $m/e = 873$ gefunden. Beim Versuch, in **5** die $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ -Gruppe durch eine entsprechende Siliciumgruppe zu ersetzen, erhielten wir lediglich den Si-N-Viererring **6**.



In den flüchtigen Produkten konnten AsCl_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ nachgewiesen werden.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

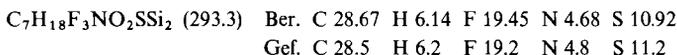
Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in sorgfältig getrockneten und heiß zusammengesetzten Geräten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

^{19}F -NMR- und ^1H -NMR-Spektren: Varian Gerät XL 100, CFCl_3 bzw. $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ als innerer Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrograph 157 (alle Spektren in Nujol zwischen NaCl-Platten: Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach). – Massenspektren: Varian Gerät CH 7.

N,N-Bis(trimethylsilyl)trifluormethansulfonamid (**1a**): Man tropft eine Lösung von 1.95 g (0.01 mol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}$ in 20 ml CH_2Cl_2 zu 1.75 g (0.01 mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{CH}_3$, bzw. 2.33 g (0.01 mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$, in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei etwas. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 1 h und zieht dann das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. ab. Es bleibt ein gelbliches Öl zurück, aus dem **1a** durch Sublimation bei $40^\circ\text{C}/0.1$ Torr gewonnen werden kann. Ausb. 1.1 g (39%), Schmp. 39°C .

^1H -NMR: $\delta = -0.43$. – ^{19}F -NMR: $\delta = -76.7$. – IR: 2950 sst, 2850 st, 1465 m, 1370 sst, 1265 st, 1230 st, 1200 sst, 1150 sst, 965 sst, 875 sst, 865 sst, 840 st, 785 s, 695 cm^{-1} s. – MS: $m/e = 293 (\text{M}^+, 0.5\%), 278 (\text{M}^+ - \text{CH}_3, 16)$.



N,N-Bis(trimethylstannyl)trifluormethansulfonamid (**1b**): Zu 127.25 g (0.25 mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$, in 200 ml CH_2Cl_2 gelöst, tropft man langsam unter Eiskühlung 48.75 g (0.25 mol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}$, in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 15 h bei Raumtemp., wobei das farblose Produkt ausfällt. Man filtriert und wäscht zweimal mit 50 ml Benzol. Das Produkt kann durch Sublimation bei $115^\circ\text{C}/0.1$ Torr weiter gereinigt werden. Ausb. 113.3 g (90%), Schmp. 167°C (Zers.).

^1H -NMR: $\delta = -0.54$, $J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}) = 57 \text{ Hz}$, $J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 60 \text{ Hz}$. – ^{19}F -NMR: $\delta = -78.5$. – IR: 2950 sst, 2850 st, 1465 m, 1380 m, 1290 sst, 1220 sst, 1205 st, 1195 st, 1180 sst, 1170 sst,

1145 sst, 1010 sst, 975 m, 790 sst, 765 st, 740 m, 700 cm⁻¹ sst. — MS: $m/e = 462$ ($M^+ - CH_3$, 11%), 408 ($M^+ - CF_3$, 6).

$C_7H_{18}F_3NO_2SSn_2$ (474.5) Ber. C 17.72 H 3.79 F 12.02 N 2.95 S 6.75
Gef. C 17.9 H 3.7 F 11.8 N 3.0 S 6.9

N,N'-Thiobis[*N*-(trifluormethylsulfonyl)-*N*-(trimethylstannyl)amin] (2): Zu einer Suspension von 9.54 g (0.02 mol) **1b** in 100 ml CH₂Cl₂ tropft man langsam eine Lösung von 1.03 g (0.01 mol) SCl₂ in 30 ml CH₂Cl₂. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 3 h, wobei das Produkt ausfällt. Man zieht das Lösungsmittel und das entstandene (CH₃)₃SnCl i. Ölpumpenvak. ab und kristallisiert das Produkt aus 100 ml Benzol um. Ausb. 5.5 g (85%), Schmp. 160°C (Zers.).

¹H-NMR: $\delta = -0.72$, $J(^1H-^{117}Sn) = 56$ Hz, $J(^1H-^{119}Sn) = 58$ Hz. — ¹⁹F-NMR: $\delta = -75.0$ — IR: 2950 sst, 2850 st, 1465 m, 1380 m, 1370 s, 1300 m, 1285 st, 1220 st, 1210 st, 1190 st, 1185 sst, 1130 st, 1035 st, 1025 st, 800 m, 765 s, 695 cm⁻¹ st. — MS: $m/e = 656$ (M^+ , 12%), 641 ($M^+ - CH_3$, 16), 344 (CF₃SO₂NSSn(CH₃)₃, 50%).

$C_8H_{18}F_6N_2O_4S_3Sn_2$ (653.6) Ber. C 14.68 H 2.75 F 17.43 N 4.28 S 14.68 Sn 36.29
Gef. C 14.9 H 2.7 F 17.1 N 4.2 S 14.9 Sn 36.1

[*N,N*-Bis(trimethylsilyl)sulfenamoyl]isocyanid-dichlorid (3): Zu 9.2 g (0.05 mol) Natriumhexamethyldisilazan in 150 ml Benzol läßt man aus einem Tropftrichter 8.2 g (0.05 mol) ClSN = CCl₂, gelöst in 30 ml Benzol, langsam zutropfen. Hierbei erwärmt sich die Lösung, und es tritt Braunfärbung ein. Das entstandene NaCl wird abfiltriert und der Rückstand i. Ölpumpenvak. destilliert. Sdp. 40°C/0.02 Torr, Ausb. 9.5 g (66%).

¹H-NMR (CH₂Cl₂): $\delta = -0.22$ s. — MS (70 eV): $m/e = 288$ (M^+ , 4%, bezogen auf ³⁵Cl), 192 ((CH₃)₃Si]₂NS, 6). — IR (Film): 2930 (CH), 1580 cm⁻¹ (C=N).

$C_7H_{18}Cl_2N_2SSi_2$ (289.3) Ber. C 29.05 H 6.27 Cl 24.50 N 9.68 S 11.08 Si 19.41
Gef. C 29.1 H 6.2 Cl 24.4 N 9.6 S 11.2 Si 19.6

2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,3,5,7-tetrakis(trifluormethylsulfonyl)-1,3,5,7-tetraaza-2,6-disila-4,8-distannacyclooctan (4): Zu einer Suspension von 4.75 g (0.01 mol) **1b** in 30 ml CH₂Cl₂ tropft man langsam unter Rühren eine Lösung von 0.65 g (0.005 mol) (CH₃)₂SiCl₂ in 20 ml CH₂Cl₂. Nach beendeter Zugabe kocht man noch 7 h unter Rückfluß. Beim Abkühlen fällt das farblose Produkt aus. Man zieht das Lösungsmittel, das entstandene (CH₃)₃SnCl und (CH₃)₄Sn i. Ölpumpenvak. ab und kristallisiert aus 30 ml CH₂Cl₂ um. Ausb. 2.0 g (80%), Schmp. 300°C (Zers.).

¹H-NMR: $\delta = -0.52$ (CH₃Si), -1.23 (CH₃Sn), $J(^1H-^{117}Sn) = 78$ Hz, $J(^1H-^{119}Sn) = 81.5$ Hz. — ¹⁹F-NMR: $\delta = -79.8$. — IR: 2950 st, 2850 m, 1480 s, 1465 m, 1410 s, 1370 s, 1345 st, 1313 st, 1270 m, 1240 m, 1220 m, 1210 st, 1190 sst, 1135 st, 1065 s, 1025 st, 870 m, 830 st, 820 m, 800 m, 770 s, 730 s, 680 cm⁻¹ m. — MS: $m/e = 871$ ($M^+ - CF_3SO_2$, 25%), 472 ($M^+ - 4CF_3SO_2$, 25%).

$C_{12}H_{24}F_{12}N_4O_8S_4Si_2Sn_2$ (1001.9) Ber. C 14.37 H 2.39 F 22.75 N 5.59 S 12.79
Gef. C 14.6 H 2.5 F 22.3 N 5.7 S 12.6

3,3-Dimethyl-2,4,6,7-tetrakis(trifluormethylsulfonyl)-2,4,6,7-tetraaza-1,5-diarsa-3-stannabicyclo[3.1.1]heptan (5): Zu einer Suspension von 4.75 g (0.01 mol) **1b** in 30 ml CH₂Cl₂ tropft man langsam unter Rühren eine Lösung von 0.9 g (0.005 mol) AsCl₃ in 20 ml CH₂Cl₂. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 3 h. Man zieht das Lösungsmittel, das entstandene (CH₃)₃SnCl und (CH₃)₄Sn i. Ölpumpenvak. ab und kristallisiert das zurückbleibende farblose Pulver aus 50 ml CH₂Cl₂ um. Ausb. 1.7 g (78%), Schmp. 202°C.

¹H-NMR: $\delta = -1.75$. — ¹⁹F-NMR: $\delta = -79.1$, -78.3 im Intensitätsverhältnis 1:1. — IR: 2950sst, 2850st, 1465m, 1395m, 1385st, 1345st, 1235st, 1225st, 1220st, 1210st, 1205st, 1140st,

1125 st, 1060 s, 1040 s, 960 st, 940 st, 805 st, 795 st, 775 s, 765 cm^{-1} m. – MS: $m/e = 873$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 85%), 819 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 12).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{As}_2\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_4\text{Sn}$ (886.8) Ber. C 8.12 H 0.68 As 16.89 F 25.71 N 6.31 S 14.46
Gef. C 8.2 H 0.7 As 17.0 F 25.3 N 6.0 S 14.5

2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(trifluormethylsulfonyl)cyclodisilazan (6): Man kocht 4.44 g (0.005 mol) **5** in 30 ml Benzol und 20 ml $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 15 h unter Rückfluß. Beim Abkühlen auf Raumtemp. fällt das Produkt teilweise aus. Zur Vervollständigung läßt man bei 0–5°C kristallisieren, filtriert und wäscht mit 10 ml Benzol. Ausb. 1.7 g (86%), Schmp. 192°C.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = -0.81$. – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -79.2$. – IR: 2950 sst, 2850 st, 1465 m, 1395 m, 1370 sst, 1355 m, 1325 s, 1310 s, 1280 m, 1240 m, 1210 sst, 1150 st, 1085 s, 1025 st, 965 s, 890 s, 850 m, 775 s, 730 cm^{-1} s. – MS: $m/e = 410$ (M^+ , 1%), 395 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 49).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}_2$ (410.3) Ber. C 17.56 H 2.92 F 27.78 N 6.82
Gef. C 17.1 H 2.9 F 27.3 N 6.8

[252/77]