

Ringerweiterungs- und -spaltungsreaktionen der Cyclodistannazane

Dieter Hänssgen* und Inge Pohl

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 13. Dezember 1978

Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Diphenylcarbodiimid reagieren mit Diazadistannetidin **1** unter Ringerweiterung zu sechsgliedrigen Heterocyclen **2** bzw. **3**. Durch Addition von zwei Molekülen Benzonitril an **1** entsteht der Achtring **4a**. Die Umsetzung von **1** mit *N,N'*-Di-*p*-tosylschwefeldiimid liefert keine Additionsverbindungen, sondern unter Transaminierung das Diazadistannetidid **5**. Ringspaltung von **1** mit Di-*tert*-butyldichlorostannan führt zur Bildung des 1,3-Dichlorostannazans **6**, das sich mit Benzonitril zum *N,N'*-Distannylbenzamidin-Derivat **7** umsetzt.

Ring Expansion and Cleavage Reactions of Cyclodistannazanes

Dimethyl acetylenedicarboxylate or diphenylcarbodiimide react with diazadistannetidine **1** by ring expansion to form the six-membered heterocycles **2** and **3**, respectively. Addition of two molecules benzonitrile to **1** leads to the formation of the eight-membered ring **4a**. Instead of forming addition compounds, the interaction of **1** with *N,N'*-di-*p*-tosylsulfur diimide proceeds *via* transamination yielding the diazadistannetidine **5**. Ring cleavage of **1** with di-*tert*-butyldichlorostannane gives the 1,3-dichlorodistannazane **6**, which reacts with benzonitrile to form the *N,N'*-distannylbenzamidine **7**.

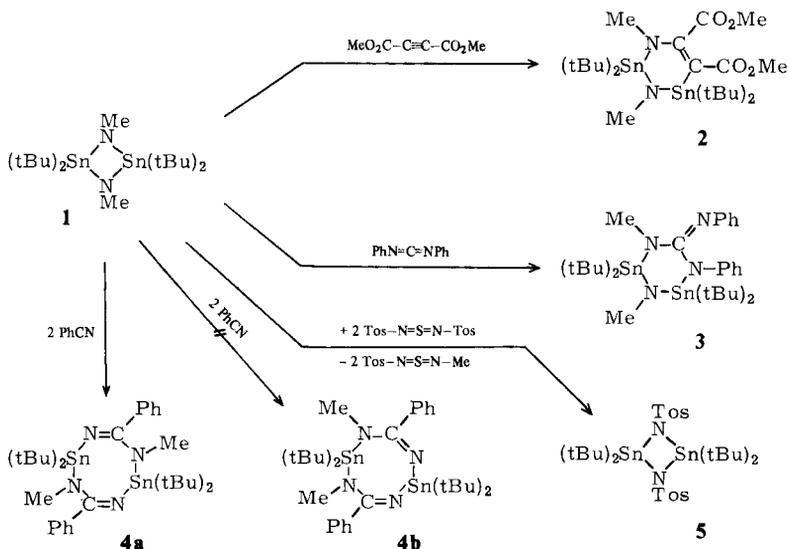
Polyfunktionelle Zinn-Stickstoff-Verbindungen des Typs $(R_3Sn)_2NR'$ ($R' = \text{Alkyl, Me}_3\text{Si}$ oder Me_3Sn) haben sich in jüngster Zeit als vielseitige und meist glatt reagierende Ausgangssubstanzen zur Herstellung neuer Verbindungen bewährt. Als erfolgreiches Syntheseprinzip hat sich besonders die Addition an ungesättigte Systeme sowie die partielle Spaltung der N–Sn-Funktionen durch Elementhalogenide erwiesen^{1–3}. Über entsprechende Umsetzungen mit cyclischen Zinn-Stickstoff-Verbindungen ist hingegen nur wenig berichtet worden^{4,5}. Zum Reaktionsstudium haben wir nun einige Umsetzungen von Diazadistannetidid **1** mit ungesättigten Verbindungen und Chlorstannanen mit dem Ziel untersucht, Ringerweiterungs- und -spaltungsreaktionen durchzuführen.

Reaktionen von **1** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Diphenylcarbodiimid und Benzonitril

Acetylendicarbonsäure-dimethylester reagiert mit **1** bei Raumtemperatur unter mäßiger Wärmetönung zum sechsgliedrigen Heterocyclus **2**. Analog erhält man bei der Umsetzung von Diphenylcarbodiimid mit **1** den Sechsring **3**.

Während die Additionen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Diphenylcarbodiimid auch bei erhöhter Temperatur und unabhängig vom molaren Verhältnis der

Ausgangskomponenten nur 1:1-Addukte liefern, reagiert Benzonitril mit **1** beim mehrstündigen Erhitzen auf 110°C unter Spaltung zweier N–Sn-Funktionen zum Achtring **4a**. Eine zu **2** und **3** homologe Monoadditionsverbindung läßt sich – auch bei Verwendung von Benzonitril im Unterschuß – weder isolieren noch spektroskopisch nachweisen.



2–**4a** sind thermisch stabile, kristalline Feststoffe mit guter Löslichkeit in den gebräuchlichen aprotischen Lösungsmitteln. Durch Wasser oder Alkohole werden sie solvolysiert.

Die Konstitution der Verbindungen wurde durch Elementaranalyse, Molmassebestimmungen und spektroskopische Untersuchungen gesichert. **2** zeigt im IR-Spektrum eine der C=C-Valenzschwingung zuzuordnende Bande bei 1620 cm^{-1} ; die Ketimin-Absorptionen von **3** und **4a** finden sich bei 1550 bzw. 1515 cm^{-1} . – Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4a** erscheint nur ein einziges Signal der *Sn-tert*-Butylprotonen, so daß eine Formel **4b** mit unterschiedlich gebundenen Sn-Atomen auszuschließen ist. – Die Massenspektren sowie die Ergebnisse der Kryoskopie belegen die monomere Form der Verbindungen.

Reaktion von **1** mit *N,N'*-Di-*p*-tosylschwefeldiimid

N,N'-Di-*p*-tosylschwefeldiimid reagiert mit acyclischen Aminostannanen unter Einziehung in die N–Sn-Bindung, wobei sowohl 1:1- als auch 1:2-Addukte isoliert werden konnten⁶). Bei entsprechenden Umsetzungen mit **1** sollten neuartige Heterocyclen, die neben Stickstoff und Zinn noch Schwefel als Ringbaustein enthalten, zugänglich sein. Die Umsetzungen verlaufen jedoch anders als erwartet. Unter Transaminierung entstehen nahezu quantitativ das Diazadistannetidin **5** und *N*-Methyl-*N'*-*p*-tosylschwefeldiimid. Additionsverbindungen lassen sich auch bei schonender Reaktionsführung nicht isolieren.

Wie weitere Untersuchungen ergaben, scheinen unter Ringerweiterung verlaufende Additionen lediglich mit C=C- oder C=N-Mehrfachbindungssystemen durchführbar zu sein. Schwefelhaltige Heterokumulene wie z. B. Kohlenstoffdisulfid oder Phenylisothiocyanat ergeben in der für

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Verbindungen 2–7

	¹ H-NMR (C ₆ D ₆) δ ^{a)}	IR [cm ⁻¹] ^{b)}	MS (70 eV) [m/e] ^{c)}
2	18 H (SntBu) 1.29 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 77.5/81.5 Hz; 18 H (SntBu) 1.45 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 72.0/75.5 Hz; 3 H (NCH ₃) 2.77 (s), 3 H (NCH ₃) 3.25 (s); 3 H (OCH ₃) 3.40 (s), 3 H (OCH ₃) 3.63 (s)	1620 (C = C) 1695 (C = O)	637 (35.8%, M ⁺ – OMe)
3	18 H (SntBu) 1.25 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 81.5/85.5 Hz; 18 H (SntBu) 1.43 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 79.0/82.5 Hz; 3 H (NCH ₃) 2.93 (s), 3 H (NCH ₃) 3.28 (s); 10 H (C ₆ H ₅) 6.63 – 7.40 (m)	1550 (C = N)	720 (5.0%, M ⁺)
4a	36 H (SntBu) 1.40 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 85.5/89.0 Hz; 6 H (NCH ₃) 2.65 (s); 10 H (C ₆ H ₅) 7.23 – 7.45 (m)	1515 (C = N)	675 (100%, M ⁺ – tBu)
5	36 H (SntBu) 1.40 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 100.5/105.5 Hz; 6 H (CCH ₃) 2.37 (s); 4 H (C ₆ H ₄) 7.53 – 7.87 (m) ^{d)}	710 (Sn – N – Sn)	749 (100%, M ⁺ – tBu)
6	36 H (SntBu) 1.38 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 91.0/95.0 Hz; 3 H (NCH ₃) 3.15 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 49.5/52.0 Hz	705 (Sn – N – Sn)	
7	18 H (SntBu) 1.27 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 100.0/104.0 Hz; 18 H (SntBu) 1.53 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 102.0/106.0 Hz; 3 H (NCH ₃) 2.45 (s); 5 H (C ₆ H ₅) 6.83 – 7.25 (m)	1515 (C = N)	

a) Tetramethylsilan als int. Standard.

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

c) Fragmente der höchsten beobachtbaren Massenzahlen; angegeben für das Nuklid ¹²⁰Sn.

d) Lösungsmittel CD₂Cl₂.

20 ml Ether getropft. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das verbleibende Öl mit ca. 20 ml n-Hexan versetzt. Es fallen 3.8 – 4.2 g (72 – 79%) Di-*tert*-butylzinnulfid **8**¹²⁾ aus. Durch fraktionierte Destillation der n-Hexan-Lösung lassen sich 4.1 – 4.4 g (67 – 72%) Di-*tert*-butyldichlorstannan⁹⁾ (Sdp. 60°C/3 Torr) und 1.1 g (75%) Methylisothiocyanat (Sdp. 119°C/760 Torr) bzw. 1.4 g (53%) *N*-Methyl-*N'*-phenylcarbodiimid¹³⁾ (Sdp. 130°C/3 Torr) isolieren. Die Verbindungen wurden durch Vergleich ihrer physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften mit denen authent. Substanzproben identifiziert (Lit. ^{12,9,13)}).

Reaktion von 6 mit Lithium-dimethylamid: Zu einer Suspension von 1.02 g (20 mmol) Lithiumdimethylamid in 50 ml Ether werden unter Rühren und Eiskühlung 5.7 g (10 mmol) **6** in 50 ml Ether getropft. Man filtriert vom ausgefallenen Lithiumchlorid und fraktioniert das Filtrat. Bei 90°C/0.4 Torr destillieren 2.4 g (75%) Di-*tert*-butylbis(dimethylamino)stannan. Sublimation des Rückstandes bei 120°C/0.1 Torr ergibt 1.9 g (73%) **1**. Die Identität der Verbindungen wurde durch vergleichende IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie mit authent. Proben^{5,8)} gesichert.

Tab. 1. Eigenschaften der Verbindungen 2–7

	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Summenformel		Analyse		
			Ber.	Molmasse Gef. ^{a)}	C	H	N
2	65	57	C ₂₄ H ₄₈ N ₂ O ₄ Sn ₂ 665.8	647	Ber. 43.25 Gef. 43.03	7.20 7.20	4.20 4.24
3	135–140	89	C ₃₁ H ₅₂ N ₄ Sn ₂ 717.9	695	Ber. 51.82 Gef. 51.47	7.30 7.25	7.80 7.59
4a	220 (Zers.)	49	C ₃₂ H ₅₂ N ₄ Sn ₂ 730.0	716	Ber. 52.61 Gef. 53.00	7.18 7.27	7.67 7.67
5	275 (Zers.)	70	C ₃₀ H ₅₀ N ₂ O ₄ S ₂ Sn ₂ 803.5	– ^{b)}	Ber. 44.80 Gef. 44.67	6.27 6.29	3.48 3.39
6	100–106	89	C ₁₇ H ₃₉ Cl ₂ NSn ₂ 565.7	549	Ber. 36.24 Gef. 35.53	6.94 6.95	2.47 2.13
7	175–180	83	C ₂₄ H ₄₄ Cl ₂ N ₂ Sn ₂ 668.7	661	Ber. 43.06 Gef. 42.89	6.63 6.76	4.19 4.05

a) Kryoskopisch in Benzol.

b) Molmassebestimmung wegen geringer Löslichkeit nicht durchführbar.

2,2,4,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,3-dimethyl-1,3,2,4-diazadistannin-5,6-dicarbon-säure-dimethylester (2): Zu einer Lösung von 5.2 g (10 mmol) **1** in 50 ml n-Pentan tropft man unter Rühren und Eiskühlung 1.4 g (10 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 30 ml Ether. Die anfangs farblose Lösung färbt sich tiefbraun, und es fallen 3.8 g (57%) gelbbraune Kristalle aus.

2,2,4,4-Tetra-tert-butyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,3-dimethyl-5-phenyl-6-phenylimino-1,3-,5,2,4-triazadistannin (3): Zu einer Lösung von 5.2 g (10 mmol) **1** in 50 ml n-Pentan werden unter Rühren und Eiskühlung 1.9 g (10 mmol) Diphenylcarbodiimid getropft. Man rührt noch 1 h bei Raumtemp., zieht dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlpumpen-Vakuum ab und versetzt das verbleibende zähe Öl bei –30°C mit wenig Acetonitril. Es fallen 6.4 g (89%) farblose Kristalle aus.

2,2,6,6-Tetra-tert-butyl-1,2,5,6-tetrahydro-1,5-dimethyl-4,8-diphenyl-1,3,5,7,2,6-tetrazadi-stannocin (4a): 5.2 g (10 mmol) **1** und 2.1 g (20 mmol) Benzonitril werden zunächst 3 h bei 110°C unter Normaldruck gerührt, dann 2 h bei 100°C/0.2 Torr, wobei ein Teil der Reaktionsmischung abdestilliert. Der Rückstand wird aus wenig Ether umkristallisiert. Ausb. 3.6 g (49%) farblose Kristalle.

2,2,4,4-Tetra-tert-butyl-1,3-di-p-tosyl-1,3,2,4-diazadistannetidin (5): 5.2 g (10 mmol) **1** werden in 40 ml Acetonitril suspendiert und unter Rühren und Eiskühlung 7.4 g (20 mmol) *N,N'*-Di-*p*-tosylschwefeldiimid in 60 ml Acetonitril zugetropft. Es fällt ein farbloser Niederschlag, der nach Umkristallisieren aus Benzol 5.7 g (70%) **5** ergibt.

N,N-Bis(*di-tert-butylchlorstannyl*)methanamin (**6**): Nach Eindampfen der Lösung von 5.7 g (10 mmol) **1** und 6.1 g (20 mmol) Di-*tert*-butyldichlorstannan in 100 ml Benzol und nachfolgender Sublimation bei 110°C/0.1 Torr erhält man 10.1 g (89%) farblose Kristalle.

N,N'-Bis(*di-tert-butylchlorstannyl*)-*N*-methyl-benzamidin (**7**): 5.7 g (10 mmol) **6** und 1.05 g (10 mmol) Benzonitril werden wie bei **4a** beschrieben zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Ausb. 5.6 g (83%) farblose Kristalle.

Reaktion von 6 mit Kohlenstoffdisulfid bzw. Phenylisothiocyanat: Zu einer Lösung von 11.4 g (20 mmol) **6** in 100 ml Ether werden bei Raumtemp. 20 mmol der Thiocarbonylverbindung in

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Verbindungen 2–7

	¹ H-NMR (C ₆ D ₆) δ ^{a)}	IR [cm ⁻¹] ^{b)}	MS (70 eV) [m/e] ^{c)}
2	18 H (SntBu) 1.29 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 77.5/81.5 Hz; 18 H (SntBu) 1.45 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 72.0/75.5 Hz; 3 H (NCH ₃) 2.77 (s), 3 H (NCH ₃) 3.25 (s); 3 H (OCH ₃) 3.40 (s), 3 H (OCH ₃) 3.63 (s)	1620 (C = C) 1695 (C = O)	637 (35.8%, M ⁺ – OMe)
3	18 H (SntBu) 1.25 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 81.5/85.5 Hz; 18 H (SntBu) 1.43 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 79.0/82.5 Hz; 3 H (NCH ₃) 2.93 (s), 3 H (NCH ₃) 3.28 (s); 10 H (C ₆ H ₅) 6.63 – 7.40 (m)	1550 (C = N)	720 (5.0%, M ⁺)
4a	36 H (SntBu) 1.40 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 85.5/89.0 Hz; 6 H (NCH ₃) 2.65 (s); 10 H (C ₆ H ₅) 7.23 – 7.45 (m)	1515 (C = N)	675 (100%, M ⁺ – tBu)
5	36 H (SntBu) 1.40 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 100.5/105.5 Hz; 6 H (CCH ₃) 2.37 (s); 4 H (C ₆ H ₄) 7.53 – 7.87 (m) ^{d)}	710 (Sn – N – Sn)	749 (100%, M ⁺ – tBu)
6	36 H (SntBu) 1.38 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 91.0/95.0 Hz; 3 H (NCH ₃) 3.15 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 49.5/52.0 Hz	705 (Sn – N – Sn)	
7	18 H (SntBu) 1.27 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 100.0/104.0 Hz; 18 H (SntBu) 1.53 (s), <i>J</i> (¹ HCC- ^{117/119} Sn) 102.0/106.0 Hz; 3 H (NCH ₃) 2.45 (s); 5 H (C ₆ H ₅) 6.83 – 7.25 (m)	1515 (C = N)	

a) Tetramethylsilan als int. Standard.

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

c) Fragmente der höchsten beobachtbaren Massenzahlen; angegeben für das Nuklid ¹²⁰Sn.

d) Lösungsmittel CD₂Cl₂.

20 ml Ether getropft. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das verbleibende Öl mit ca. 20 ml n-Hexan versetzt. Es fallen 3.8 – 4.2 g (72 – 79%) Di-*tert*-butylzinnulfid **8**¹²⁾ aus. Durch fraktionierte Destillation der n-Hexan-Lösung lassen sich 4.1 – 4.4 g (67 – 72%) Di-*tert*-butyldichlorstannan⁹⁾ (Sdp. 60°C/3 Torr) und 1.1 g (75%) Methylisothiocyanat (Sdp. 119°C/760 Torr) bzw. 1.4 g (53%) *N*-Methyl-*N'*-phenylcarbodiimid¹³⁾ (Sdp. 130°C/3 Torr) isolieren. Die Verbindungen wurden durch Vergleich ihrer physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften mit denen authent. Substanzproben identifiziert (Lit. ^{12,9,13)}).

Reaktion von 6 mit Lithium-dimethylamid: Zu einer Suspension von 1.02 g (20 mmol) Lithiumdimethylamid in 50 ml Ether werden unter Rühren und Eiskühlung 5.7 g (10 mmol) **6** in 50 ml Ether getropft. Man filtriert vom ausgefallenen Lithiumchlorid und fraktioniert das Filtrat. Bei 90°C/0.4 Torr destillieren 2.4 g (75%) Di-*tert*-butylbis(dimethylamino)stannan. Sublimation des Rückstandes bei 120°C/0.1 Torr ergibt 1.9 g (73%) **1**. Die Identität der Verbindungen wurde durch vergleichende IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie mit authent. Proben^{5,8)} gesichert.

Literatur

- 1) *H. W. Roesky und H. Zamankhan*, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 1390 (1977).
- 2) *H. W. Roesky und K. Ambrosius*, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 759 (1978).
- 3) *Yu. I. Dergunov, V. F. Gerega und O. S. D'yachkovskaya*, *Usp. Khim.* **46**, 2139 (1977); *Russian Chem. Rev.* **46**, 1132 (1977); dort weitere Lit. [*Chem. Abstr.* **88**, 62442 w (1978)].
- 4) *S. Sakai, Y. Fujimura und Y. Ishii*, *J. Organomet. Chem.* **50**, 113 (1973).
- 5) *D. Hänssgen und I. Pohl*, *Angew. Chem.* **86**, 676 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 607 (1974).
- 6) *D. Hänssgen und W. Roelle*, *J. Organomet. Chem.* **63**, 269 (1973).
- 7) *K. Itoh, I. Matsuda, T. Katsuura, S. Kato und Y. Ishii*, *J. Organomet. Chem.* **34**, 75 (1972).
- 8) Dissertation *I. Pohl*, Univ. Bonn 1978.
- 9) *S. A. Kandil und A. L. Allred*, *J. Chem. Soc.* **1970**, 2987.
- 10) *R. Appel, R. Kleinstück und K. D. Ziehn*, *Chem. Ber.* **104**, 1335 (1971).
- 11) *S. Kresze und W. Wucherpfennig*, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1671.
- 12) *H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt und R. Zimmer*, *Angew. Chem.* **89**, 556 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 547 (1977).
- 13) *H. Ulrich und A. A. Sayigk*, *Angew. Chem.* **74**, 900 (1962).

[464/78]