

¹H-NMR-SPEKTREN VON [(TRIMETHYLSILYL)METHYLAMINO]STANNANEN

O. J. SCHERER UND P. HORNIG

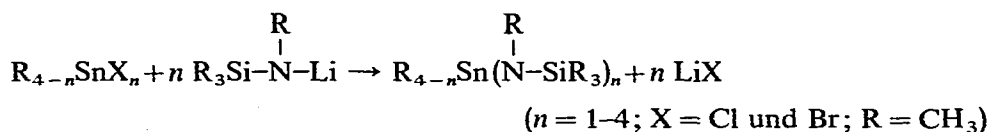
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 15. Oktober 1966)

Zinn-Stickstoff-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Sn}(\text{NRR}')_n$ ($n = 1-4$; $\text{R} = \text{R}' = \text{Alkyl}$) wurden in jüngster Zeit erstmals dargestellt^{1,2}. Während im Falle von $\text{R} = \text{R}' = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ nur für $n = 1$ ein definiertes (Silylamino)-stannan synthetisiert werden konnte³, zeigte sich, daß für $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ erstmals die vollständige Reihe silylierter Aminostannane erhältlich ist.

A. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER [(TRIMETHYLSILYL)METHYLAMINO]STANNANE

Ihre Darstellung erfolgt am besten durch homogene Reaktion von Lithium-(trimethylsilyl)methylamid⁴ mit Petroläther/Äther-Lösungen der Zinn-Halogenverbindungen:



Sämtliche Verbindungen dieser neuen Stoffklasse lassen sich durch fraktio-

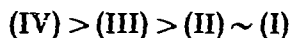
TABELLE I

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER [(TRIMETHYLSILYL)METHYLAMINO]STANNANE
 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)]_n\text{Sn}(\text{CH}_3)_{4-n}$

Nr.	n	Verbindung	Sdp. (°C/mm)	Schmp. (°C)	Ausb. (% d. Th.)
(I)	1	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	59-61/11		62
(II)	2	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{N}}}]_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$	61-63/0.5		60
(III)	3	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{N}}}]_3\text{SnCH}_3$	83-85/0.5	22-23	55
(IV)	4	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{N}}}]_4\text{Sn}$	129-132/0.5	90-92	57

nierte Destillation reinigen; die so gewonnenen Substanzen sind teils kristallin, teils stellen sie wasserklare Flüssigkeiten dar, deren physikalische Daten Tabelle 1 entnommen werden können.

Für die Hydrolysebeständigkeit dieser Verbindungsklasse wurde folgende Reihenfolge gefunden:



(I) und (II) werden von Spuren Luftfeuchtigkeit sofort an der Zinn-Stickstoff-Bindung gespalten. (III) wird dagegen deutlich langsamer zersetzt, (IV) kann sogar kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden, was bei (Alkylamino)stannanen bis jetzt noch nicht beobachtet wurde. Diese Sonderstellung (siehe auch Diskussion der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren) des Tetrakis-Derivates (IV) dürfte sterisch bedingt sein, da ein nucleophiler Angriff auf das von vier (Trimethylsilyl)methylamino-Gruppen abgeschirmte Zinnatom erschwert sein sollte. Nicht unerwähnt bleiben soll im Zusammenhang mit der Sonderstellung von (IV) auch der auffallend hohe Schmelzpunkt dieser Verbindung (ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergeben keinen Hinweis für eine Assoziation).

B. DISKUSSION DER $^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN

Die Protonen der an Silizium, Zinn und Stickstoff gebundenen Methylgruppen zeigen jeweils ein scharfes Signal vom vorausberechneten Flächenverhältnis. Die Chemischen Verschiebungen wurden an einer 5% CCl_4 -Lösung mit TMS als inneren Standard (Varian A60; 60 MHz), die Kopplungskonstanten $J(^{117,119}\text{Sn-C-H})$, $J(^{117,119}\text{Sn-N-C-H})$, $J(^{13}\text{C-H})$ und $J(^{29}\text{Si-C-H})$ an den unverdünnten Flüssigkeiten [von (IV) wurde eine gesättigte CCl_4 -Lösung hergestellt] gemessen.

1. Chemische Verschiebungen

Ein Vergleich der Chemischen Verschiebungen mit dem Substitutionsgrad n dieser Verbindungsklasse zeigt beim Übergang von Verbindung (I) nach (III) ($n = 1 \rightarrow 3$) für $\delta[\text{CH}_3(\text{Si})]$ und $\delta[\text{CH}_3(\text{Sn})]$ einen fast linearen Abfall zu niedrigeren Feldern ($0 \rightarrow -3.0$; $-13.0 \rightarrow -28.5$), während $\delta[\text{CH}_3(\text{N})]$ nur eine geringfügige Änderung ($-156.0 \rightarrow -158.0$) erfährt. Für (IV) ($n = 4$) ergibt sich für $\delta[\text{CH}_3(\text{Si})]$ eine eindeutige Abweichung (-6.0) vom linearen Verlauf, während $\delta[\text{CH}_3(\text{N})]$ unbeeinflusst bleibt.

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN HZ DER [(TRIMETHYLSILYL)METHYLAMINO]STANNANE
 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)]_n\text{Sn}(\text{CH}_3)_{4-n}$

Nr.	n	$\delta[\text{CH}_3(\text{Si})]$	$\delta[\text{CH}_3(\text{Sn})]$	$\delta[\text{CH}_3(\text{N})]$	Flächenverhältnis	
					ber.	gef.
(I)	1	0	-13.0	-156.0	3:3:1	2.9:3.1:1
(II)	2	-1.5	-20.0	-156.0	3:1:1	2.9:1.1:1
(III)	3	-3.0	-28.5	-158.0	9:3:1	9.2:3.1:1
(IV)	4	-6.0		-158.0	3:1	3.1:1

2. Kopplungskonstanten

Vergleicht man die Kopplungskonstanten $J(^{117,119}\text{Sn}-\text{C}-\text{H})$ für die Reihe $n = 1 \rightarrow 3$ sowie $J(^{117,119}\text{Sn}-\text{N}-\text{C}-\text{H})$ für $n = 1 \rightarrow 4$, so ergibt sich für erstere beim Übergang $n = 2 \rightarrow 3$, für letztere beim Übergang $n = 3 \rightarrow 4$ ein auffallend starker Anstieg, der auf eine ungleichmäßige Änderung der Hybridisierung im Sn-C-(H)- bzw. Sn-N-C-(H)-Bindungssystem hinweist. Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, daß für das Tetrakis-Derivat (IV) die Kopplung über den Stickstoff hinweg, $J(^{117,119}\text{Sn}-\text{N}-\text{C}-\text{H})$, größer als $J(^{117,119}\text{Sn}-\text{C}-\text{H})$ bei $n = 1$ und 2 ist. Die gefundenen Werte von 63.8 und 66.8 Hz übertreffen die bei einer Klasse nichtsilylierter Verbindungen, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_n\text{Sn}(\text{CH}_3)_{4-n}$ gefundenen⁵ erheblich.

TABELLE 3

KOPPLUNGSKONSTANTEN J IN HZ DER [(TRIMETHYLSILYL)METHYLAMINO]STANNANE $[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)]_n\text{Sn}(\text{CH}_3)_{4-n}$

J	(I) $n = 1$	(II) $n = 2$	(III) $n = 3$	(IV) $n = 4$
$^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{H}$	53.4	57.5	70.1	
$^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{H}$	55.8	60.0	73.5	
$^{117}\text{Sn}-\text{N}-\text{C}-\text{H}$	43.6	47.0	50.4	63.8
$^{119}\text{Sn}-\text{N}-\text{C}-\text{H}$	45.5	49.5	52.8	66.8
$^{13}\text{C}-\text{H}(\text{Sn})$	129.5	129.5	131.0	
$^{13}\text{C}-\text{H}(\text{Si})$	118.0	117.5	117.5	118.0
$^{13}\text{C}-\text{H}(\text{N})$	133.0	133.0	133.5	134.5
$^{29}\text{Si}-\text{C}-\text{H}$	6.6	6.3	6.5	6.4

Während $J[^{13}\text{C}-\text{H}(\text{Sn})]$, $J[^{13}\text{C}-\text{H}(\text{Si})]$ und $J[^{13}\text{C}-\text{H}(\text{N})]$ beim Übergang von $n = 1 \rightarrow 4$ so gut wie nicht verändert werden, zeigt $J(^{29}\text{Si}-\text{C}-\text{H})$ eine geringfügig alternierende Änderung.

C. EXPERIMENTELLES

(I) und (II) wurden wie bereits erwähnt³ dargestellt.

Nachzutragen wäre für die Synthese des [(Trimethylsilyl)methylamino]-trimethylstannans (I) die vorteilhaftere Anwendung von Methyllithium anstelle von *n*-Butyllithium (hierbei treten beim Vermessen der unverdünnten Flüssigkeit im ^1H -NMR-Spektrum geringfügige Verunreinigungen auf) bei der Metallierung des $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)\text{H}$.

Tris[(trimethylsilyl)methylamino]methylstannan (III)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)\text{H}$ (5.0 ml, 35.9 mMol) wurde mit 16 ml (35.9 mMol) *n*-Butyllithium in Hexan metalliert und mit 2 ml Äther verdünnt. Anschließend wurden 4.2 g (11.3 mMol) CH_3SnBr_3 , gelöst in 25 ml Petroläther (30/50), innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde zur Petroläther/Äther-Lösung des Salzes getropft. Die Reaktion verlief exotherm. Zur vollständigen Umsetzung wurde noch 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach der Filtration über eine G3-Fritte unter N_2 -Schutzgas-Atmosphäre wurde mit Äther gewaschen und das Filtrat fraktioniert destilliert. Ausbeute 2.7 g (55% d. Th.); Sdp. 83–85°/0.5 mm; Schmp. 22–23°. (Gef.: C, 35.0; H, 8.6; N, 9.2; Mol.-Gew., 446, ebullioskopisch in Benzol. $\text{C}_{13}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Si}_3\text{Sn}$ ber.: C, 35.5; H, 8.9; N, 9.55; Mol.-Gew., 439.7.)

Tetrakis[(trimethylsilyl)methylamino]stannan (IV)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)\text{Li}$ (35.9 mMol) (Darstellung siehe vorangehenden Versuch) wurde mit 10 ml Äther verdünnt und zu dieser Lösung innerhalb 1 Minute 3.8 g (8.7 mMol) SnBr_4 , gelöst in 15 ml Äther, getropft. Dabei tritt eine stark exotherme Reaktion auf. Anschließend wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsgemisch ohne Filtration bis zu einer maximalen Badtemperatur von 110° vom Lösungsmittel befreit. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 20 Minuten bei $100\text{--}110^\circ$ belassen und dann fraktioniert destilliert. Ausbeute 2.6 g (57% d. Th.), Sdp. $129\text{--}132^\circ/0.5$ mm, Schmp. $90\text{--}92^\circ$. (Gef.: C, 36.3; H, 9.0; N, 10.2; Mol.-Gew., 530, ebullioskopisch in Benzol. $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}_4\text{Sn}$ ber.: C, 36.4; H, 9.1; N, 10.6; Mol.-Gew., 526.7.) Die Kristalle sind gelegentlich leicht gelb gefärbt. Die Färbung kann durch schnelles Waschen mit kaltem, trockenem Aceton entfernt werden.

DANK

Herrn Professor Dr. MAX SCHMIDT möchten wir für die großzügige Förderung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die ^1H -NMR-Spektren der Aminostannane der allgemeinen Formel $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}(\text{CH}_3)]_n\text{Sn}(\text{CH}_3)_{4-n}$ angegeben und die Abhängigkeit der Chemischen Verschiebungen sowie der Kopplungskonstanten vom Substitutionsgrad n ($n = 1\text{--}4$) diskutiert.

SUMMARY

The ^1H NMR spectra of aminostannanes of the type $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}(\text{CH}_3)]_n\text{Sn}(\text{CH}_3)_{4-n}$ are reported and the dependence of chemical shifts and coupling constants with n ($n = 1\text{--}4$) are discussed.

LITERATUR

- 1 E. WIBERG UND R. RIEGER, *DAS* 1,121,050; *Chem. Abstr.*, 56 (1962) 14328b.
- 2 K. JONES UND M. F. LAPPERT, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 358.
- 3 O. J. SCHERER UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 642.
- 4 O. J. SCHERER UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 156.
- 5 M. R. KULA, C. G. KREITER UND J. LORBERTH, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1294.

J. Organometal. Chem., 8 (1967) 465-468