

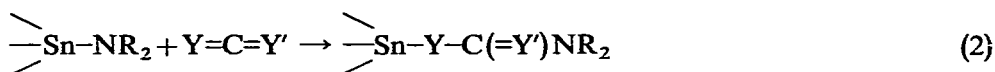
UMSETZUNGEN VON TRIBUTYLZINN-DIÄTHYLAMID MIT EPOXIDEN

A. TZSCHACH UND E. REISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle (DDR)

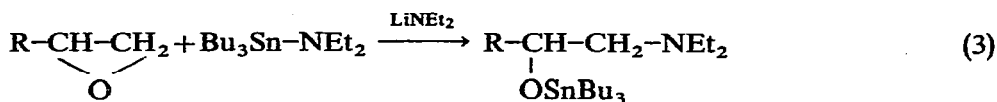
(Eingegangen den 12. September 1966)

Einfache Organozinn-dialkylamide¹ erwiesen sich in den zurückliegenden Jahren als geeignete Substanzklasse zur Synthese neuartiger Organozinnverbindungen. Prinzipiell werden Wechselwirkungen mit H-aciden Substanzen² entsprechend Gl. (1) und Additionen an spezielle ungesättigte Systeme³ nach Gl. (2) beschrieben.



Charakteristisches Merkmal der Umsetzungen nach Gl. (2) ist die Beobachtung, daß nur Verbindungen, die generell von einem nucleophilen Partner angegriffen werden (CO_2 , CS_2 , Ph-N=C=O etc.)³ reagieren. Die C-C-Doppelbindung der Olefine verhält sich dagegen zu Organozinn-amiden indifferent. Diese Verhältnisse unterstreichen den ausgesprochen nucleophilen Charakter der Organozinn-amide. Sie sollten daher in der Lage sein, auch mit Epoxiden unter Aminostannierung zu reagieren.

Trotz längerem Erhitzen des Tributylzinn-diäthylamids mit überschüssigem Buten-1-oxid unter Rückfluß war jedoch eine Umsetzung nicht zu erzielen. Erst als den Reaktionsansätzen katalytische Mengen LiNEt_2 zugesetzt wurden, konnte entsprechend Gl. (3) das Tributyl(1-äthyl-2-diäthylamino-äthoxy)zinn (I) isoliert werden. In gleicher Weise sind aus Styroloxid und Cyclohexenoxid das Tributyl(1-phenyl-2-diäthylamino-äthoxy)zinn (II) und das *trans*-Tributyl(2-diäthylamino-cyclohexyloxy)zinn (III) zugänglich (Methode A).



(I): $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; (II): $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

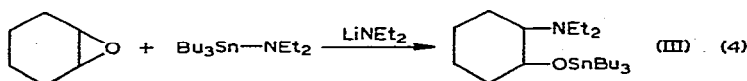


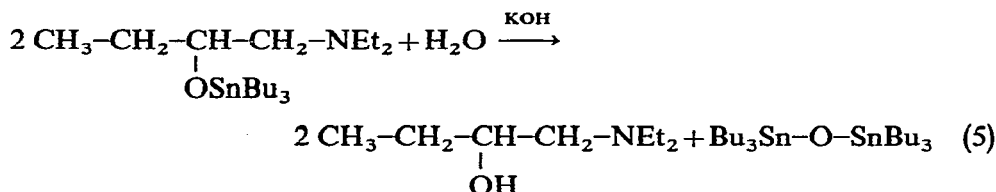
TABELLE I
EIGENSCHAFTEN UND ANALYSEN DER TRIBUTYL (2-DIÄTHYLAMINO-ALKOXY)ZINNVERBINDUNGEN

Formel	Synthese- methode	Sdp. (°C/mm)	n_D^{25}	Ausb. (%)	Analyse			
					Sn	C	H	N
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OSnBu}_3)\text{CH}_2\text{NEt}_2$ (I)	A	122/0.1	1.4705	76	gef.: 26.9	54.8	10.3	3.3
	B	160-2/1.5	1.4710	48	gef.: 26.8	55.3	10.2	3.5
					ber.: 27.3	55.3	10.4	3.2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OSnBu}_3)\text{CH}_2\text{NEt}_2$ (II)	A	154/0.2	1.4974	70	gef.: 24.3	59.9	9.02	2.85
	B	132/0.05	1.4971	50	gef.: 24.1	59.2	9.34	2.70
					ber.: 24.6	59.8	9.40	2.91
$\text{C}_6\text{H}_{10}(1\text{-OSnBu}_3)(2\text{-NEt}_2)$ (III)	A	144/0.1	1.4852	65	gef.: 24.9	55.3	9.73	3.50
	B	147/0.15	1.4851	60	gef.: 24.9	56.1	10.1	3.60
					ber.: 25.8	57.4	10.3	3.04

Die Aminostannierungsprodukte (I)–(II) stellen nahezu farblose destillierbare Flüssigkeiten dar, die sich in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol und Petroläther gut lösen. Sie lassen sich durch Vakuumdestillation in 65–75%iger Ausbeute aus den Reaktionsansätzen isolieren.

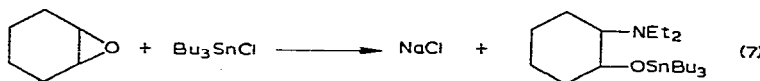
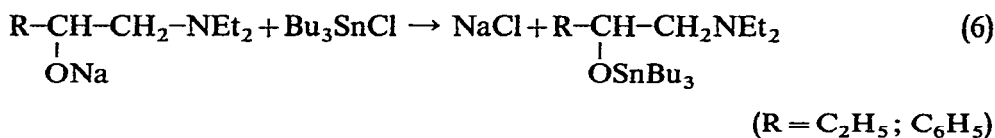
Die Konstitution der Verbindungen—(I) und (III) könnten im Falle entgegengesetzter Ringöffnungsreaktion auch die Strukturisomeren sein—ließ sich auf Grund der Hydrolyseprodukte sowie der Synthese aus den betreffenden Aminoalkoholen und Tributylzinnchlorid sicherstellen.

(I)–(III) sind im Gegensatz zu einfachen Tributylzinn-alkoxiden relativ hydrolysebeständig und werden erst nach längerem Behandeln mit einer Mischung aus Dioxan/Wasser/KOH zersetzt. Als Beispiel sei die Hydrolyse von (I) angeführt, die nach Gl. (5) abläuft.



Nach destillativer Aufarbeitung des Reaktionsansatzes konnte sowohl 1-Diäthylamino-2-butanol als auch Bis(tributylzinn)oxid in etwa 80%iger Ausbeute isoliert werden. Die Struktur des Aminoalkohols wurde durch den Vergleich der H-NMR-Spektren mit denen einer authentischen Probe als 1-Diäthylamino-2-butanol sichergestellt.

Schließlich ließen sich (I)–(III) auch nach einer übersichtlichen Synthese darstellen. 1-Diäthylamino-2-butanol⁴, α -Diäthylaminomethyl-benzylalkohol⁵ und *trans*-2-Diäthylamino-cyclohexanol⁶ reagieren mit Natrium zu den entsprechenden Alkoholaten, die sich mit Tributylzinnchlorid in Tetrahydrofuran unter Abspaltung von NaCl zu (I)–(III) umsetzen. (Methode B)

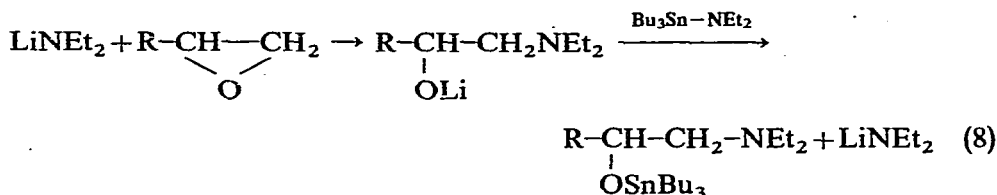


Die nach beiden Methoden gewonnenen Tributyl(2-diäthylamino-alkoxy)-zinn-Derivate sind identisch. Sie zeigen die gleichen Siedepunkte sowie Brechungsindizes und volle Übereinstimmung der IR-Spektren. (Tabelle 1)

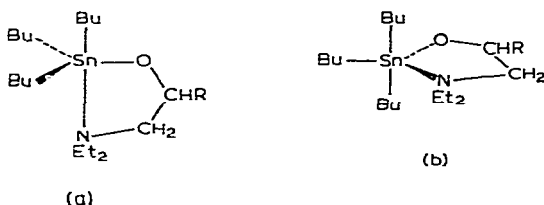
DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Als Mechanismus der Aminostannierungsreaktionen ungesättigter Verbindungen wird ein cyclischer Übergangszustand niedriger Aktivierungsenergie diskutiert, da diese Reaktionen unter milden Bedingungen und bei Anwesenheit von

Katalysatoren ablaufen. Im Gegensatz dazu werden die Umsetzungen des Tributylzinn-diäthylamids mit Epoxiden durch LiNEt_2 katalysiert und sind nur bei höheren Temperaturen durchführbar. Diese Verhältnisse deuten mehr auf einen Ionen-Ketten-Mechanismus (ionic chain mechanism) hin wie er auch für die Wechselwirkung von Organosilyl-amiden mit CO_2 und CS_2 angenommen wird⁷. Für die Umsetzungen nach Gl. (3) und Gl. (4) sind daher die folgenden Reaktionsschritte, die gleichzeitig die katalytische Wirkung des Lithium-diäthylamids erklären, anzunehmen.



Auf Grund der bevorzugten Tendenz der Aminoalkohole zur Chelatbildung ist in den Tributyl(2-diäthylamino-alkoxy)zinnverbindungen eine Pentakoordination am Zinnatom wahrscheinlich. Eine intermolekulare Koordination kann ausgeschlossen werden, da (I)–(III) in Lösung monomer vorliegen, wie kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol beweisen—(I): 417 (ber. 434), (II): 464 (ber. 482), (III): 449 (ber. 460)—. In der Annahme einer trigonal-bipyramidalen Struktur sind für (I)–(III) prinzipiell zwei Formen—a und b—möglich.



In den zurückliegenden Jahren ist an verschiedenen Trialkylzinnderivaten die Koordinationszahl 5 nachgewiesen worden. Diese Untersuchungen beziehen sich vorwiegend auf den Festzustand. Charakteristisches Merkmal der Substanzen ist das Vorliegen planarer Trialkylzinngruppierungen (C_{3v} -Symmetrie), wie am Beispiel des Trimethyl-pyridin-zinnchlorids, Me_3SnPyCl ⁸, mittels Röntgenuntersuchungen und IR-Spektren—es wird im Bereich von $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ nur die asymmetrische $\text{Sn}-\text{C}_3$ -Valenzschwingung um 550 cm^{-1} beobachtet⁹, während die symmetrische Schwingung IR-inaktiv ist—sichergestellt werden konnte. Auch Trialkylzinnderivate starker Säuren wie beispielsweise $\text{Me}_3\text{SnClO}_4$ ¹⁰, Me_3SnBF_4 ¹¹ oder Ph_3SnNO_3 ¹² zeigen einen analogen Bautyp mit planarer Trialkylzinngruppierung. Schließlich werden in jüngster Zeit auch einzelne pentakoordinierte Triorganozinnderivate mit Chelatliganden wie Acetylaceton¹³, 8-Oxychinolin¹⁴ und Nitraminen¹⁵ beschrieben.

Die Chelatstruktur (a bzw. b) der Verbindungen (I)–(III) wird sowohl durch die Stabilität gegenüber hydrolytischen Einflüssen als auch auf Grund der IR-Spektren angezeigt. Das Auftreten mehrerer Banden im Bereich von $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ —(I): 403 (sw), 413 (sw), 425 (sw), 455 (sw), 414 (mst), 565 (sw) und 600 cm^{-1} (st)—hängt möglicherweise mit der niedrigen Symmetrie (C_s) der Chelate zusammen. Da der Einfluß der Butylreste auf die $\text{Sn}-\text{C}$ -Valenzschwingungen noch nicht klar abgegrenzt

werden kann, sollen eingehende spektroskopische Untersuchungen später an den betreffenden Trimethylzinnderivaten ausgeführt werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Umsetzungen werden unter Luftausschluß in Argonatmosphäre ausgeführt. Die allgemeine Arbeitstechnik wurde bereits von Thomas¹⁶ beschrieben. Vor Gebrauch werden die verwendeten Lösungsmittel über Benzophenon-natrium jeweils frisch destilliert. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol in einer Beckmanapparatur, die ein Arbeiten unter Argonatmosphäre gestattet, ermittelt. Kohlenstoff, Wasserstoff und Zinn werden nach der üblichen Methode bestimmt. Da die volumetrische Stickstoffbestimmung nach Pregl-Dumas unbefriedigende Werte liefert, werden die N-Analysen mittels einer modifizierten Kjeldahlmethode nach Friedrich¹⁷ durchgeführt.

*Tributylzinn-diäthylamid*¹

LiNEt₂ 15.8 g, (0.2 Mol), dargestellt aus 12.8 g Naphthalin, 100 ml abs. Diäthylamin und 1.4 g Lithium, wird in einem 250 ml Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, in 100 ml Petroläther suspendiert und tropfenweise mit 52 g Bu₃SnCl (0.16 Mol) umgesetzt. LiCl und überschüssiges LiNEt₂ werden abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Bu₃SnNEt₂ siedet als farblose Flüssigkeit bei 95–100°/0.16 mm. Ausbeute 42 g (73 % d.Th.).

Tributyl(2-diäthylamino-alkoxy)zinnderivate

Methode A. In einem 50 ml Zweihalskolben, versehen mit Thermometer und Rückflußkühler werden 0.05 Mol Bu₃SnNEt₂ und 0.075 Mol Epoxid nach Zusatz einer kleinen Spatelspitze LiNEt₂ 15–20 Stdn. mittels eines Heizbades auf 130–140° erhitzt. Die rotbraune Flüssigkeit wird anschließend destillativ bei gutem Vakuum getrennt. (Einzeldaten siehe Tabelle 1)

Methode B. In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler werden 0.1 Mol des betreffenden Aminoalkohols mit 0.1 Mol Natrium unter Erwärmen umgesetzt. Anschließend wird das Natrium-aminoalkoholat unter Erwärmen in 200 ml Tetrahydrofuran suspendiert und tropfenweise 0.1 Mol Bu₃SnCl hinzugegeben. Die Mischung wird 1 Stunde bei Zimmertemperatur gerührt, vom entstandenen NaCl abfiltriert und das Filtrat destilliert (Einzeldaten siehe Tabelle 1).

Hydrolyse von Tributyl(1-äthyl-2-diäthylamino-äthoxy)zinn (I)

(I) (6 g) wird bei Zimmertemperatur 3–4 Stdn. mit einer Mischung aus 25 ml Dioxan, 0.5 ml Wasser und 0.1 g KOH umgesetzt. Anschließend wird Dioxan und überschüssiges Wasser abdestilliert und der Rückstand destillativ getrennt. Es resultieren 1.7 g (84 % d.Th.) 1-Diäthylamino-2-butanol vom Sdp. 72°/20 mm und 3.1 g (76 % d.Th.) Bis(tributylzinn)oxid vom Sdp. 145°/0.06 mm.

DANK

Herrn Professor Dr. K. ISSLEIB danken wir herzlichst für das fördernde Interesse und für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

ZUSAMMENFASSUNG

Tributylzinn-diäthylamid, $\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$, reagiert mit Epoxiden wie Buten-1-oxid, Styroloxid und Cyclohexenoxid bei Gegenwart katalytischer Mengen LiNEt_2 im Sinne einer Aminostannierung zu Tributyl(2-diäthylamino-alkoxy)zinnderivaten, $\text{R}-\text{CH}(\text{OSnBu}_3)-\text{CH}_2-\text{NEt}_2$. Die Struktur der Substanzklasse wird durch H-NMR-Untersuchungen der Hydrolyseprodukte und durch Synthese aus den entsprechenden Natrium-diäthylamino-alkoholaten und Tributylzinnchlorid bewiesen. In den monomeren Verbindungen werden pentakovalente Bindungszustände am Zinnatom diskutiert.

SUMMARY

Tributyltin diethylamide, $\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$, reacts with epoxides such as 1-butene oxide, styrene oxide and cyclohexene oxide in the presence of a small quantity of LiNEt_2 causing aminostannylation to tributyl(2-diethylamino-alkoxy)tin derivatives, $\text{R}-\text{CH}(\text{OSnBu}_3)-\text{CH}_2-\text{NEt}_2$. The structure of these compounds is deduced from NMR measurements of products of hydrolysis and by preparation from sodium diethylamino-alkoholates and tributyltin chloride. In the monomeric compounds pentacoordinated tin atoms are discussed.

LITERATUR

- 1 R. RIEGER, Dissertation, München, 1962; J. M. THOMAS, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 1386; K. SISIDO UND S. KOZIMA, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 4051.
- 2 K. JONES UND M. F. LAPPERT, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 295; daselbst weitere Literaturzitate.
- 3 K. JONES UND M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2157.
- 4 R. GHIRARDELLI UND H. J. LUCAS, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 734.
- 5 N. B. CHAPMAN UND D. J. TRIGGLE, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1385.
- 6 A. KÖTZ UND P. MERKEL, *J. Prakt. Chem.*, [2] 113 (1926) 49.
- 7 H. BREEDEROELD, *Rec. Trav. Chim.*, 81 (1962) 276.
- 8 R. HULME, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1524; J. R. BEATTIE UND G. P. MCQUILLAN, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1519.
- 9 N. A. MATWIYOFF UND R. S. DRAGO, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 337.
- 10 H. C. CLARK UND R. J. O'BRIEN, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 740.
- 11 B. J. HATHAWAY UND D. E. WEBSTER, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 14; H. C. CLARK UND R. J. O'BRIEN, *Inorg. Chem.*, 2 (1962) 1020.
- 12 H. C. CLARK UND R. G. GOEL, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1428.
- 13 R. C. MEHROTRA UND V. D. GUPTA, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 237.
- 14 M. WADA, K. KAWAKAMI UND R. OKAWARA, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 159.
- 15 L. J. WINTERS UND D. T. HILL, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1433.
- 16 G. THOMAS, *Chemiker-Ztg.*, 85 (1961) 563.
- 17 A. FRIEDRICH, *Z. Physiol. Chem.*, 216 (1933) 68.

J. Organometal. Chem., 8 (1967) 255-260