

Preliminary communication

**CYCLOMETALLIERUNG BEI MONOMEREN ZINN(II)-AMIDEN: EIN
 NEUER WEG ZUM AUFBAU VON ZINN-KOHLNSTOFF BINDUNGEN**

CARIN STADER und BERND WRACKMEYER*

Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, Postfach 101251, D-8580 Bayreuth (B.R.D.)
 (Eingegangen den 20. November 1986)

Summary

Heating of monomeric tin(II) amides, $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{R}]_2$ (**1a**: R = t-Bu; **1c**: R = t-Oct) at 60–90°C for 1–4 h leads to the aminosilanes $\text{HN}(\text{SiMe}_3)\text{R}$, tin, and to the cyclometalated spiro-compounds (**2a**, **2c**). The compounds are characterized by ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si and ^{119}Sn NMR, mass spectra and elemental analyses.

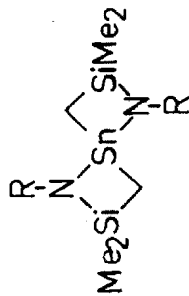
Nach der ersten Synthese und Charakterisierung monomerer Zinn(II)-Amide [1] hat sich eine attraktive Chemie cyclischer [2] und nicht-cyclischer Derivate [3] entwickelt, begleitet von zahlreichen spektroskopischen Untersuchungen mit dem Ziel direkte [4] und indirekte Strukturinformationen [1–6] zu erhalten. Unser Interesse gilt der Synthese von neuen cyclischen Zinn(II)-Amiden, entweder mit N–Sn–N [7] oder mit C–Sn–N Einheit. Um letztere Möglichkeit zu verwirklichen, haben wir uns besonders um die Cyclometallierung bemüht.

Cyclometallierungsreaktionen sind in der Chemie der Übergangsmetalle oft mit dem Mechanismus der oxidativen Addition verknüpft [8]. Es ist bekannt, dass sich Zinn(II)-Verbindungen mittels oxidativer Addition leicht in Zinn(IV)-Verbindungen überführen lassen [3,4a]. Nach unserem Wissen wurde jedoch bisher die Insertion von Zinn(II) in eine C–H Bindung, gefolgt von einer Eliminierungsreaktion, nicht beschrieben [9]. Für die Aktivierung von C–H-Bindungen sollten monomere Zinn(II)-Amide geeignete Kandidaten sein, bedenkt man die Gasphasen-Struktur von Zinn(II)-bis(trimethylsilyl)amid (**1d**) [4b]. Die nahezu senkrechte Anordnung der Si_2N -Ebenen gegen die NSnN -Ebene kann eine Wechselwirkung der Si–C–H Einheit mit dem formal unbesetzten Sn-5p_z Orbital ermöglichen.

Wir haben darum begonnen, die thermische Stabilität einiger monomerer Zinn(II)-Amide des Typs $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{R}]_2$ (**1a**: R = t-Bu; **1b**: R = i-Bu; **1c**: R = t-Oct; **1d**: R = SiMe₃) zu untersuchen (Schema 1). Die Verbindung **1b** bleibt nach 2 h, 90°C unverändert. Beim Erhitzen von **1d** (8 h, 90°C, 133 Pa) sublimiert eine sehr geringe Menge einer gelblichen Substanz, die noch nicht identifiziert wurde. Im Fall von **1a** fängt man nach 2 h bei 90°C/500 Pa ein Äquivalent Silylamin

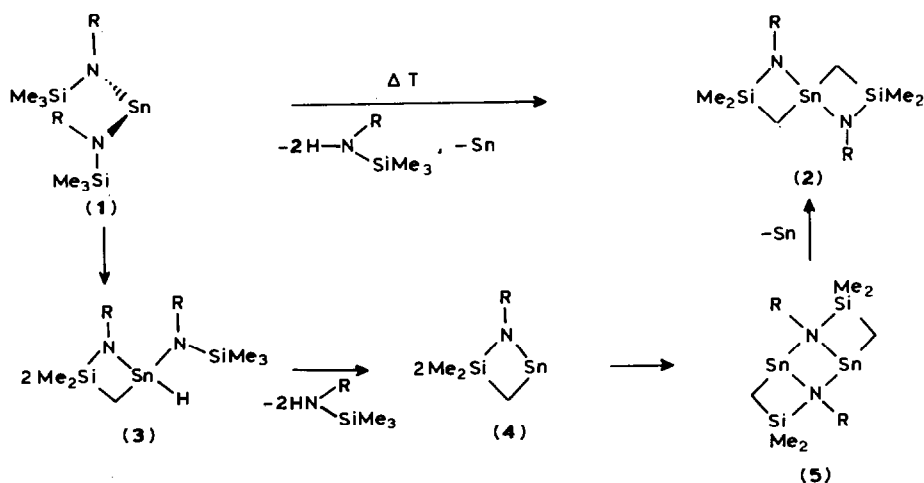
TABELLE 1
 NMR DATEN ^{a,b,c} (δ in ppm, J in Hz) FÜR DIE SPIRO-VERBINDUNG **2a**

	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{15}\text{N})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$
	0.29(s), 0.36(s)	5.3, 5.5 (53.8) (53.8)	-267.6 [89.6]	8.2 ^e [81.9]	21.0 ^f
	0.84(d), 0.86(d) ¹ J(HH) 13.7 [69.6] [83.7]	12.4 ^d (52.8) [224.0]			
	1.26(s)	53.0, 35.4 [22.0] [22.0]			



R = *t*-Butyl

^a In C₆D₆ (ca. 20%), 27–28°C. ^b δ -Werte beziehen sich auf internes Me₄Si (¹H), externes Me₄Si (¹³C, $\delta(^{13}\text{C})$ (C₆D₆) 128.0), externes MeNO₂ (0.1 M in CDCl₃) mit $\Xi(^{15}\text{N})$ 10136719 Hz, externes Me₄Si (²⁹Si), und externes Me₄Sn (¹¹⁹Sn). ^c Kopplungskonstanten ¹J(²⁹Si¹³C) sind in () und ²J(¹¹⁹SnX) (*n* 1,2,3; X = ¹H, ¹³C, ¹⁵N, ²⁹Si) in [] angegeben (± 0.7 Hz). ^d ¹J(¹³C¹H) 133.0 Hz. ^e $\delta(^{29}\text{Si})$ (**2c**) 7.3 [81.1]. ^f $\delta(^{119}\text{Sn})$ (**2c**) 20.5.



SCHEMA 1. (a) R = *t*-Bu, (c) R = *t*-Octyl.

(HN(SiMe₃)*t*-Bu) in einer Kühlfalle auf, und die Verbindung **2a** kann in > 70% Ausbeute durch Sublimation als farblose, kristalline Substanz isoliert werden. Im Kolben verbleiben metallisches Zinn und unbekannte Zersetzungsprodukte. Mehrstündiges Erhitzen von **1a** in siedendem Toluol führt zu zahlreichen undefinierten Produkten, jedoch nicht zu **2a**. In einem Kontrollversuch wurde die Verbindung **1c** unter gleichen Bedingungen wie **1a** behandelt. Auch hierbei entsteht das Silylamin (HN(SiMe₃)*t*-Oct) nahezu quantitativ und die Verbindung **2c** kann aufgrund der zu **2a** analogen NMR Daten leicht identifiziert werden. Da sich **1a** und **1c** leicht in **2a**, bzw. **2c** umwandeln lassen, während sich **1b** unter gleichen Bedingungen nicht verändert, und auch **1d** thermisch stabil ist, muss der Struktur der NR-Gruppe grosse Bedeutung zukommen. Eine Erklärung liegt in der Annahme, dass mit zunehmender Sperrigkeit der NR-Gruppe offenbar jene Konformation von **1** im Mittel begünstigt wird, die gute Voraussetzungen für die Cyclometallierung bietet.

In Schema 1 schlagen wir einen Mechanismus für die Bildung von **2** vor. Dabei wird nach der oxidativen Addition (**3**) die Eliminierung von Silylamin als Folgeschritt gefordert. Das monomere 1,2,4-Azasilastannetidin (**4**), dimerisiert zu **5**. Aus dem Dimeren **5** kann in einer intramolekularen Redox-Reaktion elementares Zinn und die Spiro-Verbindung **2** entstehen. Ein direkter Weg von **3** zu **2** bedingt die Entwicklung von Wasserstoff, wofür kein Hinweis vorliegt.

Die Struktur von **2** folgt aus den Massenspektren, den elementaranalytischen Daten, sowie aus der Summe der NMR parameter (vgl. Tabelle 1). Die Spiro-Struktur erfordert die Diastereotopie der CH₂-Protonen (AB-Spinsystem mit zugehörigen ^{117/119}Sn Satelliten) und der SiMe₂-Gruppen. Im ¹³C NMR Spektrum findet man ein Triplett für die CH₂-Gruppe (¹J(¹³C¹H)), und im ¹³C(¹H) Spektrum werden für diesen Kohlenstoff auch die ²⁹Si und ^{117/119}Sn Satelliten beobachtet, charakteristisch für ¹J(²⁹Si¹³C), bzw. ¹J(^{117/119}Sn¹³C). Das ¹⁵N NMR Spektrum liefert ein Signal, deutlich zu niedrigen Frequenzen verschoben, gegenüber monomeren Zinn(II)-Amiden [6], begleitet von ^{117/119}Sn Satelliten. Die Grösse von |¹J(Sn¹⁵N)| zeigt eindeutig eine Sn–N Bindung an. Die Einordnung des Wertes ist mangels

Vergleichsmaterials [10,11] noch schwierig. Im ^{29}Si NMR Spektrum erscheint ein Signal mit $^{117/119}\text{Sn}$ Satelliten. Der $\delta(^{119}\text{Sn})$ Wert ist um > 700 ppm zu niedrigen Frequenzen gegenüber den monomeren Zinn(II) Amiden verschoben [6,7,11], und liegt im Erwartungsbereich für Bis(amino)diorganostannane [11].

Künftige Untersuchungen werden zeigen, wie verschiedene Substituenten am Stickstoff oder an den Silicium-Atomen die Umwandlung von **1** in **2** beeinflussen, und, ob auch monomere Blei(II)- oder Germanium(II)-Amide bei thermischer Belastung Cyclometallierungsreaktionen eingehen.

Experimenteller Teil

NMR Spektren wurden mit einem Bruker WP 200 Spektrometer aufgenommen (vgl. Tab. 1). Für Massenspektren diente ein Varian CH-7 Gerät. Elementaranalysen wurden im Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt. Die Synthese der Ausgangsverbindungen **1** gelang nach [1]. Gearbeitet wurde unter trockener N_2 -Atmosphäre.

1,5-Di-t-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-1,5-diaza-2,6-disila-4-stanna-spiro[3.3]heptan (2a). In einem 25 ml Kolben mit Magnetrührstab werden 3 g **1a** (7.37 mmol) vorgelegt. Der Kolben wird über eine Sublimationsapparatur mit einer Hochvakuumanlage verbunden. Es wird ein N_2 -Druck zwischen 13–665 Pa eingestellt und auf höchstens 90°C erhitzt. Flüchsiges Material wird in Kühlfallen (-78°C , -196°C) aufgefangen. Nach 2 h bei 90°C bleibt ein dunkler fester Rückstand im Kolben, aus dem mittels Sublimation bei $60^\circ\text{C}/1.3$ Pa die Verbindung **2a** als farbloser Feststoff isoliert wird: 2.25 g (75%), Fp. $65\text{--}67^\circ\text{C}$. MS (70 eV): m/e 406 (M^+ , 5%); 391 ($M^+ - 15$, 100%). Gef.: 41.55; H, 8.40. $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Sn}$ (405.2) ber.: C, 41.51; H, 8.46%.

In der Kühlfalle (-78°C) befindet sich t-Butyl-trimethylsilylamin (0.5 g, 93%). Im Kolben bleibt neben nicht identifizierten Zersetzungsprodukten metallisches Zinn.

Beim Erhitzen von **1c** (2 h, $90^\circ\text{C}/500$ Pa) bleibt neben metallischem Zinn ein rotes Öl zurück, das laut NMR neben **2c** nur noch wenig ($< 5\%$) **1c** enthält. Bei der versuchten Destillation wird Zersetzung beobachtet ($> 100^\circ\text{C}/1.3$ Pa) und man erhält sehr wenig **2c** als farbloses Öl.

Bei **1b** wird unter gleichen Bedingungen (2 h, $90^\circ\text{C}/500$ Pa) keine Umwandlung beobachtet. Der Versuch der Umwandlung von **1d** (8 h, $90^\circ\text{C}/133$ Pa) führt zu sehr geringen Mengen flüchtigen Materials und gelben Feststoffs. Der Rückstand im Kolben besteht zu $> 98\%$ aus **1d**.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 (a) D.H. Harris und M.F. Lappert, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1974) 895; (b) M.S. Gynane, D.H. Harris, M.F. Lappert, P.P. Power, P. Riviere, und M. Riviere-Baudet, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1977) 2004.
- 2 M. Veith, Comments Inorg. Chem., 4 (1985) 179 und dort zitierte Literatur.
- 3 (a) M.F. Lappert und P.P. Power, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1985) 51; (b) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, und M.C. Misra, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1985) 863; (c) S.M. Hawkins, P.B. Hitchcock, and M.F. Lappert, *ibid.*, (1985) 1592.

- 4 (a) M. Veith und O. Recktenwald, *Topics Current Chem.*, 104 (1982) 1–55; (b) M.F. Lappert, P.P. Power, M.J. Slade, L. Hedberg, K. Hedberg, and V. Schomaker, *J. Chem. Soc.*, (1979) 369; (c) T. Fjeldberg, H. Hope, M.F. Lappert, P.P. Power and A.J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 639.
- 5 K.C. Molloy, M.P. Bigwood, R.H. Herber, and J.J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3709.
- 6 B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.*, 61 (1985) 536.
- 7 K. Horchler, C. Stader und B. Wrackmeyer, *Inorg. Chim. Acta*, 117 (1986) L39.
- 8 (a) G. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 113; (b) J. Dehand and M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.*, 18 (1976) 327; (c) M.I. Bruce, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 73.
- 9 Im Fall von Phosphenium-Kationen mit der zu Zinn(II) analogen Valenzelektronen-Konfiguration am Phosphor sind Cyclometallierungsreaktionen bekannt; vgl. A.H. Cowley and R.A. Kemp, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 367.
- 10 B. Wrackmeyer, S. Kersch, C. Stader und K. Horchler, *Spectrochim. Acta A*, 42 (1986) 1113.
- 11 B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, 15 (1985) 73–186.