

Preliminary communication

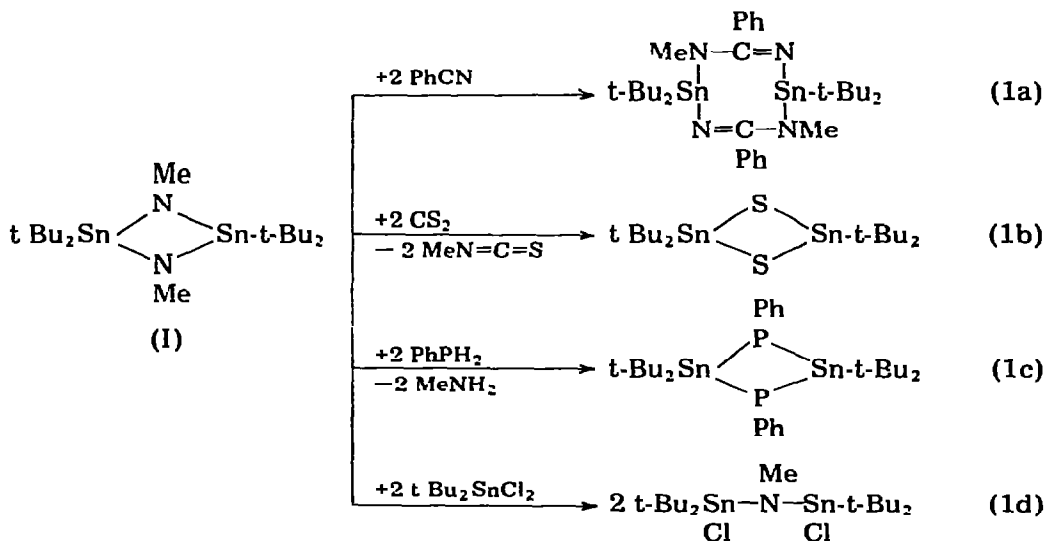
SYNTHESE UND REAKTIONEN VIER- UND SECHSGLIEDRIGER  
 CYCLOSTANNAZANE

DIETER HANSSGEN\*, JOACHIM KUNA und BERND ROSS

*Anorganisch Chemisches Institut der Universität Bonn D53 Bonn, Max Planck-Strasse  
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 5. Mai 1975)

In der Reihe der cyclischen Zinn–Stickstoffverbindungen sind die reaktionsfähigen Cyclodistannazane (I) erst seit kurzem bekannt [1]. Die nach Gl. 1a bis Gl. 1d unter 1,2-dipolarer Addition, Eliminierung, Transaminierung oder Komproportionierung verlaufenden Umsetzungen von I führen zu Stoffen mit labilen Zinn–Elementfunktionen, die zu weiteren Synthesen genutzt werden können [2].



Die bezüglich Struktur und Reaktivität häufig beobachtete Sonderstellung *t*-butyl subst. Zinn–Elementverbindungen zeigt sich auch bei anderen Reaktionen, über die wir im folgenden kurz berichten.

Im Gegensatz zur doppelten Umsetzung von Lithiummethylamid mit  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ , die ausschliesslich zur Bildung von I führt, erhält man bei der ent-

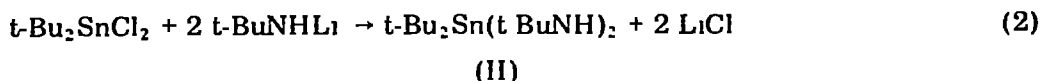
TABELLE 1

<sup>1</sup>H NMR <sup>a</sup> UND MS DATEN <sup>b</sup> SOWIE MOLMASSEN <sup>c</sup> DER VERBINDUNGEN II-VII

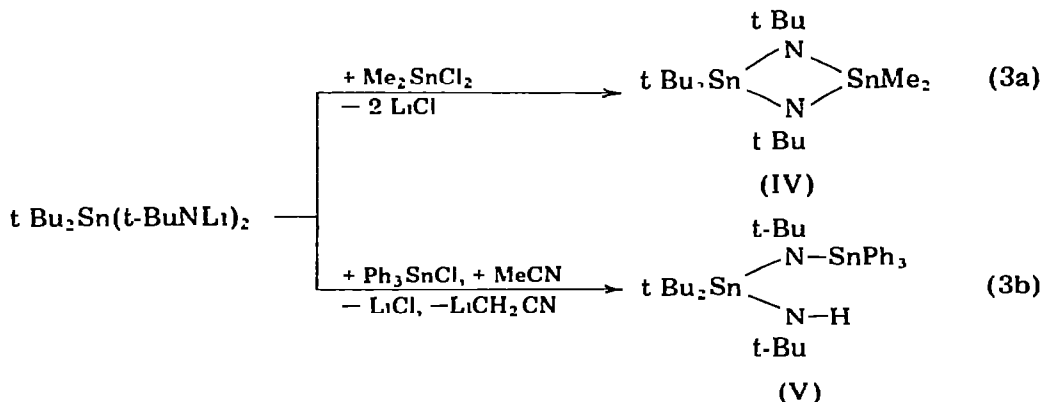
Nr	$\delta(\text{Sn}-\text{CMe}_3)$ (Hz)	$J(\text{H}-\text{C}-\text{C}-^{117,119}\text{Sn})$ (Hz)	$\delta(\text{N}-\text{CMe}_3)$ (Hz)	$M^+$ (m/e (rel. Int.))	Molmasse (gef. (ber.))	Schmp bzw Sdp (°C/Torr)
II	-73,5	73/77	-72	378 (222)	385(376)	86/0,01
III	-85,5	65/67	-82	—	708(380)	186 Zers
IV	-84	71/77	—	$\delta(\text{SnMe}_3)$ 52b (270)	604(524)	211 Zers
V	-81	77/80	-16	$\delta(\text{Sn}^{\text{II}}\text{H}_3)$ -10,5 bis -12,5 n b d	712(720) 700(744)	180 185 Zers 160 Zers
VI	-80,5	73/76	—	—	—	—
VII	-72,5	91/95	—	$\delta(\text{SiMe}_3)$ -10,5	335(156)	81/0,3

<sup>a</sup> Vermessen bei 60 MHz (Varian A60a) zwischen 30-15 °C gegen TMS. Negative Vorzeichen bedeuten niedrigere Feldstärke bezüglich des Standards. <sup>b</sup> Das Molekül Ion ist für das <sup>119</sup>Sn angegeben. <sup>c</sup> Kryoskopisch in Benzol. <sup>d</sup> Das Fragment  $M^+ - \text{CMe}_3$  tritt mit einer rel. Int. von 100% auf.

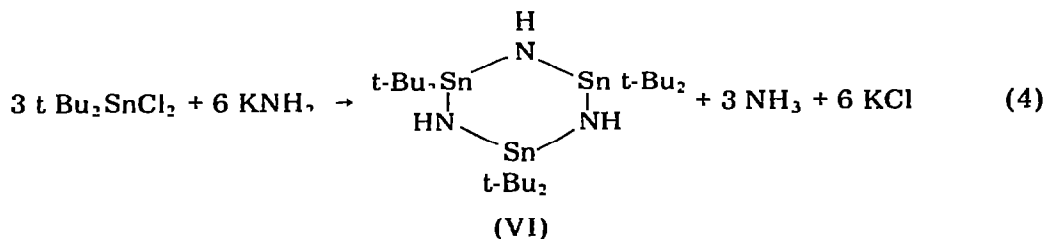
sprechenden Reaktion mit Lithium *t*-butylamid das thermisch stabile Di-*t*-butylstannyl bis(*t*-butylamin) (II), das bei 86 °C/0 01 Torr unzerstört destilliert (Ausbeute 85%)



Metallierung der NH-Funktionen von II mit Lithiumbutyl liefert nahezu quantitativ das in Benzol dimere *N,N'*-disubstituiertes Lithiumderivat III (Schmp 196 °C Zers.), mit dem die Synthese unsymmetrisch substituierter Stannazane möglich ist\*



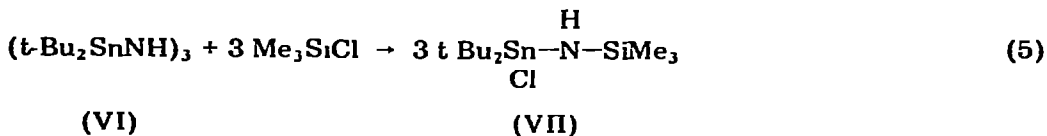
Überraschend verläuft die Ammonolyse von  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  mit Kaliumamid in fl. Ammoniak bei 0 °C, die in 92%iger Ausbeute das zuvor noch unbekannte, auch bei Temperaturen von über 100 °C nicht zur Kondensation neigende Cyclo-tristannazan (VI) liefert



Versuche, die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffe zu substituieren, blieben bislang erfolglos. Einwirkung von Lithiumbutyl auf VI führt zur Ringöffnung unter Bildung von Substanzgemischen wechselnder Zusammensetzung. Eine Metallierung der NH-Funktionen wurde nicht beobachtet. Analog hierzu entstehen aus VI und Halogensilanen, auch in Gegenwart von Hilfsbasen wie  $\text{Et}_3\text{N}$

\* Viergliedrige Heterocyclen, die neben zwei- oder vierwertigem Zinn noch Silicium und Stickstoff als Ringbausteine enthalten, wurden kürzlich von Veith durch Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{Si}(t\text{ BuNLi})_2$  mit  $\text{SnCl}_4$  bzw.  $\text{SnCl}_2$  isoliert [3]

oder Pyridin, keine *N*-Silyl-stannazane, sondern unter partieller Spaltung der Sn—N-Bindungen *N*-Silyl stannylamine, z B nach Gl 5



In seinen weiteren Reaktionen gleicht VI dem Cyclostannazan I, wie die in Analogie zu Gl 1a bis Gl 1d durchgeführten Reaktionen gezeigt haben

II bis VII sind hydrolyseempfindliche Verbindungen, die sich, mit Ausnahme von VI, gut in den gebräuchlichen Lösungsmitteln lösen Ihre Zusammensetzung und Struktur wurde durch Elementaranalyse, Molmassebestimmungen und spektroskopische Untersuchungen gesichert (Tabelle 1)

#### Literatur

- 1 D Hänssgen und L Pohl, *Angew Chem* 86 (1974) 676
- 2 D Hänssgen und L Pohl in Vorbereitung
- 3 M Veith, *Angew Chem* 87 (1975) 288