

**METHANSULFONO-BIS(METHYLIMID)-METHYLAMIDOSTANNANE:
 EIN NEUER MOLEKÜLTYP MIT FLUKTUIERENDEN BINDUNGEN
 SYNTHESE UND ¹H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN***

DIETER HÄNSSGEN und WOLFGANG ROELLE

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn (Deutschland)

(Eingegangen den 9. November 1973)

Summary

Methanesulfonobis(methylimide)methylamidostannanes of the general composition $\text{Me}_n\text{Sn}[\text{MeS}(\text{NMe})_2\text{NMe}]_{4-n}$ ($n = 0, 1, 2$ or 3) were prepared by transamination of stannylamines $\text{Me}_n\text{Sn}(\text{NMe}_2)_{4-n}$ ($n = 0, 1, 2$ or 3) with methanesulfonobis(methylimide)methylamide, $\text{MeS}(\text{NMe})_2\text{NHMe}$. The proton resonance spectra of these compounds show in the temperature range from -60° to $+110^\circ$ only a single signal for the methyl protons linked to nitrogen, and two satellite pairs belonging to the $^1\text{H}-\text{C}-\text{N}-^{117/119}\text{Sn}$ -coupling. Their intensities relative to the main signal are in accord with the natural concentration of the tin isotopes ^{117}Sn and ^{119}Sn . The spectroscopic data suggest intramolecular exchange phenomena similar to the observation made with cyclopentadienyl derivatives of the heavy elements in Group IVB.

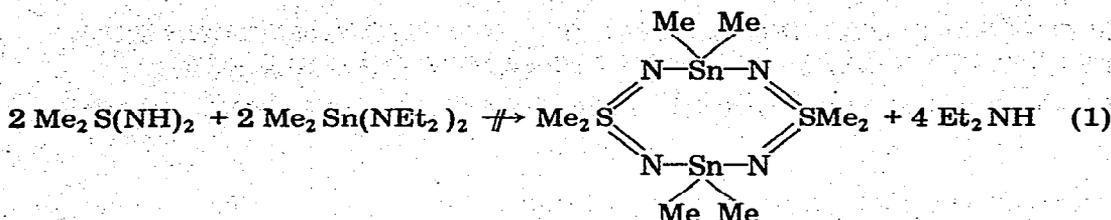
Zusammenfassung

Methansulfono-bis(methylimid)-methylamidostannane der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Me}_n\text{Sn}[\text{MeS}(\text{NMe})_2\text{NMe}]_{4-n}$ ($n = 0, 1, 2$ oder 3) wurden erstmals durch Umaminierung von Stannylaminen $\text{Me}_n\text{Sn}(\text{NMe}_2)_{4-n}$ ($n = 0, 1, 2$ bzw. 3) mit Methansulfono-bis(methylimid)-methylamid, $\text{MeS}(\text{NMe})_2\text{NHMe}$, erhalten. Die Protonenresonanzspektren dieser Verbindungen zeigen im Temperaturbereich von -60 bis $+110^\circ$ nur ein einziges Signal für die an Stickstoff gebundenen Methylprotonen, mit nur zwei zur $^1\text{H}-\text{C}-\text{N}-^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplung gehörigen Satellitenpaaren. Ihre relative Intensität zum Hauptsignal entspricht der natürlichen Konzentration der Zinnisotope ^{117}Sn und ^{119}Sn . Die spektroskopischen Befunde weisen auf intramolekulare Austauschphänomene hin, wie sie auch bei Cyclopentadienyl-Derivaten von schwereren Elementen der IV. Hauptgruppe beobachtet werden.

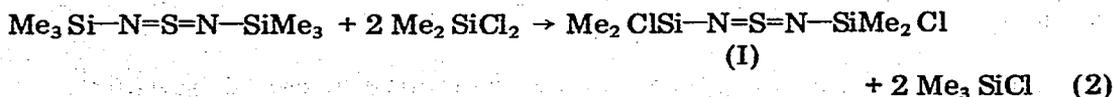
* Vergl. hierzu auch Zit. 1.

Einleitung

Redistributionsreaktionen, die bei Zinn-Elementverbindungen häufig beobachtet werden [2], verhinderten kürzlich die Synthese neuer Cyclostannyliminosulfurane aus Stannylaminen und *S,S*-Dimethylsulfodiimid, $\text{Me}_2\text{S}(\text{NH})_2$, z.B. nach Gl. (1) [1]:



Aus dem gleichen Grund liefert die Umstannylierung von $\text{R}_3\text{Sn}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{SnR}_3$ [3] mit R_2SnCl_2 ($\text{R} = \text{Me}$ oder Ph) im Gegensatz zur entsprechenden Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ [4],



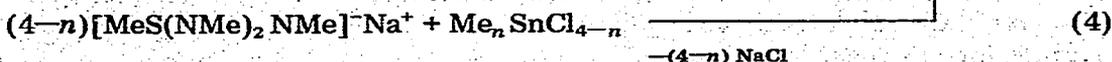
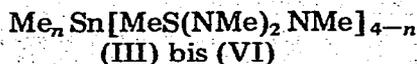
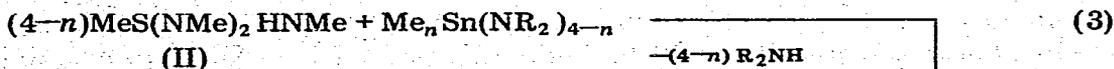
kein zu (I) analoges Stannylderivat, sondern ausschliesslich Polystannane [5].

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über Struktur und Reaktionsverhalten *N*-stannyl-substituierter Iminosulfurane berichten wir nun erstmals über Darstellung und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einiger Stannylverbindungen des Methansulfono-bis(methylimid)-methyamid, $\text{MeS}(\text{NMe})_2\text{NHMe}$ (II) [6].

Ergebnisse

I. Synthese und Eigenschaften

Stannylamine des Typs $\text{Me}_n\text{Sn}(\text{NR}_2)_{4-n}$ ($n = 0, 1, 2$ oder 3 ; $\text{R} = \text{Me}$ oder Et) reagieren mit (II) schon bei Zimmertemperatur exotherm und quantitativ unter Umaminierung zu Amidostannanen der Zusammensetzung $\text{Me}_n\text{Sn}[\text{MeS}(\text{NMe})_2\text{NMe}]_{4-n}$. Die niedrigeren Homologen mit $n = 2$ oder 3 sind auch durch doppelte Umsetzung von $[\text{MeS}(\text{NMe})_2\text{NMe}]^-\text{Na}^+$ mit Alkylzinnchloriden zu gewinnen.



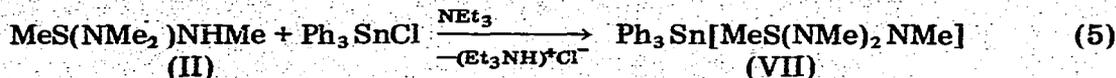
(III) $n = 3$; (IV) $n = 2$; (V) $n = 1$; (VI) $n = 0$. $\text{R} = \text{Me}$ oder Et .

TABELLE 1
DARSTELLUNG, MOLGEWICHTE UND ANALYSEN DER STANNYLSULFURANE (III) BIS (IX)

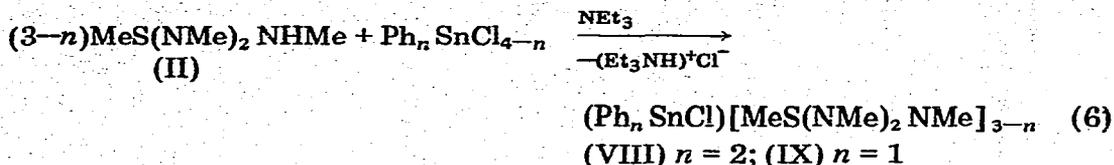
MeS(NMe) ₂ NHMe ^a (II)	Zinnkomponente	Reak- tions- tempe- ratur und -zeit °C/h	Aus- beute g (%)	Schmelz- punkt ^b °C	Molge- wicht ^b (gef.)	Summenformel u. Nr. der Verbindung	Analysen Gef. (Ber.) (%)				
							C	H	N	S	Cl
6.75 (60)	Me ₃ SnNMe ₂ 12.0 (60)	100/1	11.9 (80)	Kp 0.02: 75	287.7 (312)	C ₇ H ₂₁ N ₃ SSn (III)	28.18 (28.19)	6.94 (7.10)	14.08 (14.09)	10.43 (10.74)	—
2.70 (20)	Me ₂ Sn(NEt ₂) ₂ 2.92 (10)	100/1	3.92 (94)	112-115	416.9 (426)	C ₁₀ H ₃₀ N ₆ S ₂ Sn (IV)	28.64 (28.78)	7.25 (7.37)	19.99 (20.14)	15.16 (15.36)	—
4.05 (30)	MeSn(NMe ₂) ₃ 2.92 (11)	100/1	4.42 (82)	98-100	536.0 (546)	C ₁₃ H ₃₉ N ₉ S ₃ Sn (V)	28.10 (29.10)	7.33 (7.33)	23.01 (23.51)	17.69 (17.91)	—
5.40 (40)	Sn(NMe ₂) ₄ 2.92 (10)	100/2	4.25 (65)	152 Zern.	655.0 (675)	C ₁₆ H ₄₈ N ₁₂ S ₄ Sn (VI)	29.01 (29.31)	7.48 (7.37)	25.47 (25.65)	19.30 (19.54)	—
2.70 (20)	Ph ₃ SnCl ^c 7.70 (20)	20/½	9.02 (93)	137-138	484.2 (460)	C ₂₂ H ₂₇ N ₃ SSn (VII)	54.39 (54.57)	5.72 (5.63)	—	—	—
2.70 (20)	Ph ₂ SnCl ₂ 6.88 (20)	20/¼	7.9 (87)	122-124	442.2 (433)	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ SSn (VIII)	43.73 (43.41)	4.96 (4.98)	9.50 (9.50)	7.22 (7.24)	8.10 (8.08)
2.70 (20)	PhSnCl ₃ 3.02 (10)	20/¼	4.62 (92)	140-142	499.7 (512)	C ₁₄ H ₂₉ ClN ₆ S ₂ Sn (IX)	—	—	—	—	7.08 (7.06)

^a MeS(NMe)₂NHMe wurde als 20%ige benzolische Lsg. eingesetzt, ^b Kryoskopisch in Benzol, ^c Die Darstellung der arylsubst. Stannylsulfurane (VII) bis (IX) erfolgte unter Zusatz von 4.1 g (40 mMol) Et₃N als Hilfsbase.

Bei der Herstellung phenylstannyl-substituierter Derivate kondensiert man zweckmässig (II) mit Phenylzinnchloriden in Gegenwart tertiärer Stickstoffbasen, z.B. Et_3N . Während Ph_3SnCl glatt nach Gl. (5),



reagiert, wird das Halogen im Ph_2SnCl_2 und PhSnCl_3 nur partiell unter Bildung der Chlorstannyl-iminosulfurane (VIII) und (IX) substituiert (Gl. 6).



Mit Ausnahme von Verbindung (III), die bei Raum temperatur flüssig ist, sind die Stannane (IV) bis (IX) thermisch stabile, gut kristallisierende Festkörper mit guter Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. (III) bis (VI) hydrolysieren leicht zu (II) und Me_3SnOH bzw. Stannoxanen, hingegen ist die Hydrolyseempfindlichkeit der phenylstannyl-substituierten Derivate (VII) bis (IX) nur gering.

II. Spektren und Struktur

Nach kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen in Benzol sind (III) bis (IX) einheitlich monomer strukturiert. Übereinstimmend mit diesem Ergebnis findet man in den IR-Spektren der Alkylstannane (III) bis (V) neben der asymmetrischen auch die symmetrische MeSn -Valenzschwingung im 500 cm^{-1} -Bereich. Einige charakteristische Banden von (III) bis (IX) sind, soweit ihre Zuordnung gesichert erscheint, in Tab. 2 zusammengefasst.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (III) bis (VI) zeigen in unpolaren Lösungsmitteln im Temperaturbereich von -60 bis $+110^\circ$ (aufgenommen in Octadeuterotoluol) nur ein Signal für die an Stickstoff gebundenen Methylprotonen. Mit Ausnahme von (IV)* beobachtet man ausserdem zwei zur $^1\text{H-C-N}^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplung

TABELLE 2
IR-ABSORPTIONEN ^a DER VERBINDUNGEN (III) BIS (IX)

Nr.	$\nu_{\text{as/s}}(\text{Sn-CH}_3)$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{as/s}}(\text{Sn-N})$ (cm^{-1})
(III)	540/580	520/495
(IV)	520/verdeckt	495/450
(V)	540/500	520/495
(VI)	—	535/510
(VII)	—	520/495
(VIII)	—	455/440
(IX)	—	520/450

^a Aufgenommen in Nujol-Suspension zwischen KRS 5-Fenstern.

* Die Ursachen für diese Abweichung sind unbekannt.

TABELLE 3

1H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN (III) BIS (IX) ^a

Nr.	Temperatur (°C)	Lösungs- mittel	$\delta(\text{Sn}-\text{CH}_3)$ (Hz)	$J(^1\text{H}-\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ (Hz)	$\delta(\text{N}-\text{CH}_3)$ (Hz)	$J(\text{H}-\text{C}-\text{N}-^{117/119}\text{Sn})$ (Hz)	$\delta(\text{S}-\text{CH}_3)$ (Hz)	$\delta(\text{SnC}_6\text{H}_5)$ (Hz)
(III)	37	C ₆ D ₆	-18	54/56	-154	9	-148	—
(IV)	37	C ₆ D ₆	-24	64/67	-166	b	-147	—
(V)	37	C ₆ D ₆	-51	117/122	-162	12	-153	—
(VI)	37	C ₆ D ₆	—	—	-165	27	-156	—
(VII)	37	C ₆ D ₆	—	—	-151	12	-146	Multipllett -419 bis -501
(VIII)	37	C ₆ D ₆	—	—	2 Signale $i_1/i_2 = 6/3$ $\delta_1 = -159$ $\delta_2 = -138$	$J_1 = 21$ $J_2 = -$	-143	Multipllett -415 bis -525
(VIII)	120	Naphthalin	—	—	-152 (breit)	—	-127	—
(VIII)	150	Naphthalin	—	—	-153	14	-132	—
(IX)	37	CDCl ₃	—	—	2 Signale $\delta_1 = -166$ $\delta_2 = -153$	$J_1 = 29/32$ $J_2 = -$	-176	Multipllett -435 bis 580

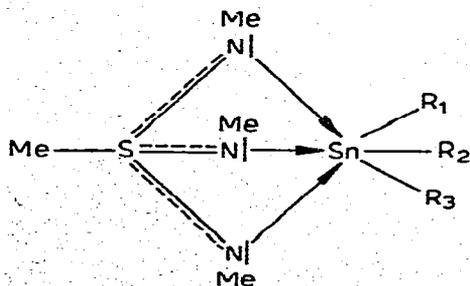
^a Vermessen bei 60 MHz gegen ext. TMS. Negative Vorzeichen bedeuten niedrigere Feldstärke bezüglich des Standards. b Verbindung (II) zeigt auch beim Abkühlen auf -40° (in Toluol) keine ¹H-C-N-^{117/119}Sn-Kopplung.

gehörige Satelliten. Die Kopplungskonstante steigt mit sinkendem n und besitzt bei (VI) ($n = 0$) einen Wert von $J = 27$ Hz. Die Satelliten sind damit ausreichend vom Hauptsignal entfernt, so dass ihre relative Intensität bestimmt werden kann. Sie entspricht der natürlichen Häufigkeit der Zinnisotope ^{117}Sn und ^{119}Sn . Die kernmagnetische Äquivalenz der *N*-Methyl-Gruppen wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum von (VI) bestätigt, da ebenfalls nur zwei Signale auftreten, die der *S*-Methyl- bzw. *N*-Methylgruppierung zuzuordnen sind.

In der Reihe der phenylstannyl-substituierten Verbindungen (VII) bis (IX) besitzt nur noch (VII) identische *N*-Methylprotonen. Dagegen werden bei (VIII) und (IX) je zwei $\text{N}-\text{CH}_3$ -Signale der relativen Intensität 2/1 beobachtet. Weitere ^1H -NMR-spektroskopische Daten sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Diskussion

Bei der Interpretation der Bindungsverhältnisse in den Stannanen (III) bis (IX) kann zunächst infolge der beobachteten $^1\text{H}-\text{C}-\text{N}-^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungen davon ausgegangen werden, dass (mit Ausnahme von (IV)) die $\text{Sn}-\text{N}$ Bindungen in unpolaren Lösungsmitteln kovalent sind. Mit der Annahme, dass die $\text{MeS}(\text{NMe})_3$ -Gruppierung als dreizähliger Ligand vorliegt, (mit drei äquivalenten Donorbindungen vom Stickstoff zum Zinn) ergeben sich für (III), (IV), (V) und (VI) die Koordinationszahlen $N = 6, 8, 10$ bzw. 12. (Fig. 1). Koordinationszahlen mit $N = 5, 6$ oder 8 in Komplexen wie z.B. $\text{Me}_3\text{SnCl}\cdot\text{NC}_5\text{H}_5$ [7, 8, 9], $\text{MeSnCl}_3\cdot\text{L}$ [10, 11] ($\text{L} = 1,10$ -Phenanthrolin oder 2,2'-Dipyridyl) bzw. $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ [12] sind in der Stereochemie des Zinns auf Grund spektroskopischer Untersuchungen als gesichert anzusehen, hingegen sind Verbindungen mit Deca- und Dodecaoordination am Zinn unwahrscheinlich und bislang auch noch unbekannt. Die Interpretation der ^1H -NMR-Spektren von (V) und (VI) ist jedoch möglich, wenn man auf eine ausschliesslich komplexchemische Deutung der Molekülstrukturen verzichtet und stattdessen einen intramolekularen Rotationsaustausch der Metall-N-Bindungen annimmt, ähnlich wie z.B. bei den Cyclopentadienylderivaten von schwereren Elementen der IV. Hauptgruppe. Auf Grund chemischer Reaktionen [13], spektroskopischer Daten [13] und Orbital-Symmetrie-Argumenten [14, 15] ist heute gesichert, dass in den Verbindungen keine zentralen Bindungen vom Sandwich- oder π -Typ vorliegen, sondern eine intramolekulare Fluktuation von Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen stattfindet. Die Energiebarriere der Rotation sinkt in der Reihenfolge $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn} > \text{Pb}$. Sie erfolgt z.B. beim Me_3SnCp , auch beim Abkühlen auf -80° , noch so rasch, dass

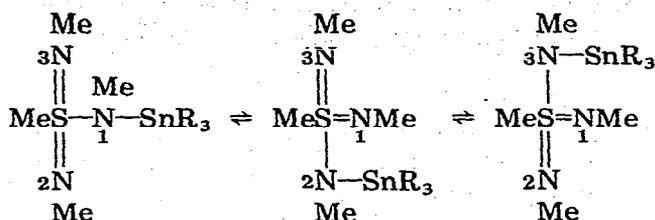


- (III) $R_1, R_2, R_3 = \text{Me}$
 (IV) $R_1, R_2 = \text{Me}; R_3 = \text{MeS}(\text{NMe})_3$
 (V) $R_1 = \text{Me}; R_2, R_3 = \text{MeS}(\text{NMe})_3$
 (VI) $R_1, R_2, R_3 = \text{MeS}(\text{NMe})_3$

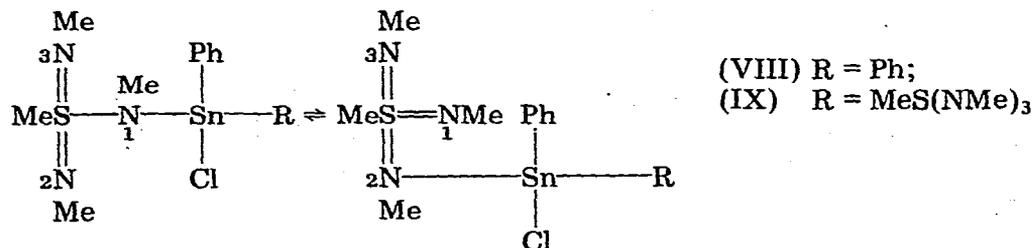
Fig. 1.

im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein einziges verbreitertes Signal der fünf Ringprotonen erhalten wird [16].

Infolge der weitaus labileren Metall-Stickstoff-Funktionen ist verständlich, dass in der Stannanen (III) bis (VI), auch bei -60° , noch eine schnelle 1,3-Wechselwirkung,



möglich ist, so dass in der $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala nur ein scharfes Singulett für die an Stickstoff gebundenen Methylprotonen zu beobachten ist. Gestützt wird diese Interpretation durch die Spektren der Stannane (VIII) und (IX), in denen die 3-fache Entartung der *N*-Methylprotonen aufgehoben ist. Man findet 2 Signale der relativen Intensität 2/1, wobei die zur $^1\text{H-C-N-}^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplung gehörigen Satelliten eindeutig dem Peak der Intensität 2 zuzuordnen sind. Offenbar wird durch sterische Einflüsse eine *N*-Methyl-Gruppe blockiert, so dass nur noch eine Wechselwirkung zwischen zwei Stickstoffatomen möglich ist:



Dass die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in (III) bis (IX) am besten durch die Konzeption einer "Valenztautomerie" [17, 18] gelingt, wurde durch eine $^1\text{H-NMR}$ -Hochtemperaturmessung mit Verbindung (VIII) belegt. Beim Erwärmen der Probe nähern sich die beiden *N*-Methylsignale und verschmelzen bei 120° zu einem breiten neuen. Bei 150° entsteht aus diesem ein scharfes Singulett ($J(^1\text{H-C-N-}^{117/119}\text{Sn}) = 14\text{ Hz}$), so dass nun die an Stickstoff gebundenen Methylprotonen, ebenso wie bei den zuvor diskutierten Stannanen (III) bis (VI), kernmagnetisch nicht mehr unterscheidbar sind.

Experimentelles

Bei der Synthese und Handhabung der hydrolyseempfindlichen Verbindungen wurde unter mit P_4O_{10} getrocknetem 99.9%igem "Spezial-Argon" gearbeitet. Die IR-Spektren stammen von dem Perkin-Elmer-Gerät 457. Zur Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden die Spektrometer Varian A 60a und Jeol JNM-MH-60 III benutzt. Die Aufnahme des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von Verbindung (VI) erfolgte bei 25.2 MHz mit dem XL-100-Gerät der Fa. Varian.

Ausgangsmaterialien

Stannylamine der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Me}_n \text{Sn}(\text{NR}_2)_{4-n}$ ($n = 0, 1, 2$ oder 3 ; $\text{R} = \text{Me}$ oder Et) wurden durch doppelte Umsetzung von Lithiumdialkylamiden und den entsprechenden Zinnchloriden [19], Phenylzinnchloride $\text{Ph}_n \text{SnCl}_{4-n}$ ($n = 1, 2$ oder 3) durch Reaktion von $\text{Ph}_4 \text{Sn}$ mit SnCl_4 [20] synthetisiert. Die Herstellung von Methansulfono-bis(methylimid)-methylamid, $\text{MeS}(\text{NMe})_2 \text{NHMe}$ (II), erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Laughlin [6].

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Stannane (III) bis (IX)

Zu einer 20%igen Lösung von (II) in Benzol wird zur Herstellung von (III) bis (VI) die Zinnkomponente in Substanz aus einer Injektionsspritze zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde bei 100° ist die Umsetzung beendet. (III) wird nach Abdampfen des Lösungsmittels bei $75^\circ/0.02$ mm destilliert, (IV) bei $90^\circ/0.02$ mm sublimiert. (V) und (VI) kristallisieren aus der benzolischen Reaktionslösung nach Zugabe von Petroläther ($40-60^\circ$) analysenrein aus. Zur Herstellung von (VII) bis (IX) wird zur 20%igen Lösung von (II) in Benzol $\text{Et}_3 \text{N}$ als Hilfsbase gegeben und die Zinnkomponente in Benzol gelöst, zugegeben. Man filtriert vom ausgefallenen $\text{Et}_3 \text{N} \cdot \text{HCl}$ ab und dampft das Filtrat zur Trockene ein. Die verbleibenden Rohprodukte werden durch Umkristallisieren aus Isooctan gereinigt. Einzelheiten sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. G.J.M. van der Kerk, Institute for Organic Chemistry TNO, Utrecht, für die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums.

Literatur

- 1 D. Hänssgen und R. Appel, Chem. Ber., 105 (1972) 3271.
- 2 K. Moedritzer, Organometal. Chem. Rev., 1 (1966) 179-278.
- 3 D. Hänssgen und W. Roelle, J. Organometal. Chem., 56 (1973) C14.
- 4 O.J. Scherer und R. Wies, Z. Naturforsch. B, 25 (1970) 1486.
- 5 W. Roelle, unveröffentlicht.
- 6 R.G. Laughlin, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 1519.
- 7 J.R. Beattie, G.P. McQuillan und R. Hulme, Chem. Ind., (1962) 1429.
- 8 J.R. Beattie und G.P. McQuillan, J. Chem. Soc., (1963) 1519.
- 9 R. Hulme, J. Chem. Soc., (1963) 1524.
- 10 D.L. Alleston und A.G. Davies, Chem. Ind., (1961) 551.
- 11 T. Tanaka, M. Komura, Y. Kawasaki und R. Okawara, J. Organometal. Chem., 1 (1964) 484.
- 12 S.J. Lippard, Progr. Inorg. Chem., 8 (1967) 172.
- 13 E.W. Abel, M.O. Dunster und A. Waters, J. Organometal. Chem., 49 (1973) 287-321.
- 14 K. Fukui, Accounts Chem. Res., 4 (1971) 57.
- 15 R.B. Woodward und R. Hoffman, in The Conservation of Orbital Symmetry, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1970, S. 114.
- 16 A. Davison und P.E. Rakita, Inorg. Chem., 9 (1970) 289.
- 17 W. v. E. Doering und W.R. Roth, Angew. Chem., 75 (1963) 27.
- 18 H.P. Fritz und C.G. Kreiter, J. Organometal. Chem., 4 (1965) 313.
- 19 K. Jones und M.F. Lappert, J. Chem. Soc., (1965) 1944.
- 20 K.A. Kozeschkov, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 62 (1929) 996.