

SPALTUNG DER ZINN-STICKSTOFF-BINDUNG: (DIALKYLAMINO)-STANNANE UND IHRE REAKTIONEN MIT ALKYLIERUNGSMITTELN

JÖRG LORBERTH

Institut für Anorganische Chemie der Philipps-Universität Marburg (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Oktober 1968)

SUMMARY

The preparation and the chemical properties of some (dialkylamino)stannanes and their alkylation—proceeding via cleavage of the tin–nitrogen bond—are reported. $^1\text{H-NMR}$ -spectra of aminostannanes were measured under comparable conditions and are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über die Darstellung und die chemischen Eigenschaften von (Dialkylamino)stannanen sowie über ihre Alkylierung, die unter Spaltung der Zinn–Stickstoff-Bindung abläuft, berichtet. Die Protonenresonanzspektren von Aminostannanen wurden unter vergleichbaren Bedingungen gemessen und werden diskutiert.

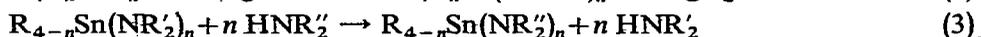
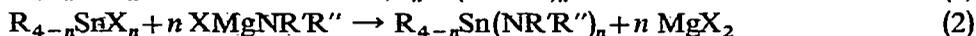
EINLEITUNG

Die Chemie kovalenter Stickstoffverbindungen des vierwertigen Zinns hat in den letzten Jahren zu einer beachtlichen Erweiterung unserer Kenntnisse auf dem Gebiet der präparativen Organozinnchemie geführt. Ein ausgezeichnete Reviewartikel¹ sowie eine ältere Arbeit², die die Ergebnisse bis etwa Ende 1966 erfassen, berichten über die vielseitigen Reaktionen dieser Verbindungsklasse. In vorliegender Arbeit soll nun diese relativ schwierig zu handhabende Verbindungsklasse am Beispiel der (Dialkylamino)stannane mit der allgemeinen Formel $\text{R}_{4-n}\text{Sn}(\text{NR}'_2)_n$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $n = 1-4$) vorgestellt werden. Die Identifizierung der (Dialkylamino)stannane wird durch leicht interpretierbare $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vereinfacht, die zusammengefasst mitgeteilt und diskutiert werden. Am Beispiel der Umsetzung von (Dialkylamino)stannanen mit Alkylierungsmitteln wird die grosse Reaktionsfreudigkeit des Sn–N-Bindungssystems erläutert.

ERGEBNISSE

Die in Tabelle 1 aufgeführten (Dialkylamino)stannane (I)–(XXVI) können im wesentlichen nach den Gleichungen (1)–(3) dargestellt werden, wobei Reaktion (1)

die Verfahren (2) und (3) an Anwendungsbreite übertrifft.



Zu Gl. (3) ist zu bemerken, dass Transaminierungen nicht notwendigerweise parallel mit den Basizitäten der Amine verlaufen, vielmehr spielen Änderungen der Reaktionsbedingungen, vor allem Konzentrations- und Temperaturänderungen, eine grosse Rolle.

Die Aminostannane sind farblose bis hellgelbe, in reiner Form unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten [nur (XIX) und (XX) sind kristallin], die sich in Benzol monomer lösen. Unter Schutzgas (Argon, Stickstoff) oder im Vakuum unter dem eigenen Dampfdruck werden sie bei längerer Lichteinwirkung nur langsam unter Gelbfärbung, gelegentlich unter Abscheidung eines Zinnspiegels, zersetzt. Die Verbindungen (I)–(XXVI) sind ausserordentlich hydrolyseempfindlich und reagieren selbst mit geringsten Spuren von Feuchtigkeit, z.B. nach Gl. (4):



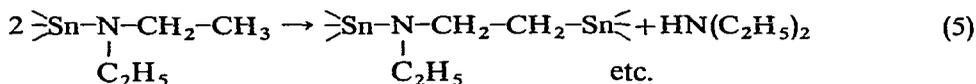
TABELLE I

PHYSIKALISCHE DATEN UND AUSBEUTEN VON (DIALKYLAMINO)STANNANEN $R_{4-n}Sn(NR'_2)_n$
 $CH_3 = Me$, $C_2H_5 = Et$, $n-C_4H_9 = Bu$, $C_6H_5 = Ph$.

Verbindung	Mol.-Gew.	Farbe	Sdp. (°C/mm) (Schmp. °C)	Ausbeute (%)
(I) Me_3SnNMe_2	208	farbl.	128/720	70
(II) Me_3SnNEt_2	236	farbl.	45/1	75
(III) $Me_2Sn(NMe_2)_2$	237	farbl.	147–150/720	50–60
(IV) $Me_2Sn(NEt_2)_2$	293	farbl.	65/1	70
(V) $MeSn(NMe_2)_3$	266	farbl.	45–50/1	30–40
(VI) $MeSn(NEt_2)_3$	350	farbl.	96/0.1	20
(VII) Et_3SnNMe_2	250	farbl.	55–57/4	70–80
(VIII) Et_3SnNEt_2	278	farbl.	76/0.1	70–80
(IX) $Et_2Sn(NMe_2)_2$	265	farbl.	67–69/5	60
(X) $Et_2Sn(NEt_2)_2$	321	farbl.	77/0.1	60–65
(XI) $EtSn(NMe_2)_3$	280	farbl.	51–53/1	30–35
(XII) $EtSn(NEt_2)_3$	364	farbl.	76/0.1	20
(XIII) Bu_3SnNMe_2	319	farbl.	86/0.1	80–85
(XIV) Bu_3SnNEt_2	362	farbl.	96/0.1	80–85
(XV) $Bu_2Sn(NMe_2)_2$	321	farbl.	65/0.1	60–65
(XVI) $Bu_2Sn(NEt_2)_2$	377	farbl.	98/0.1	70
(XVII) $BuSn(NMe_2)_3$	308	farbl.	60–65/0.1	55
(XVIII) $BuSn(NEt_2)_3$	392	farbl.	96/0.1	30–35
(XIX) Ph_3SnNMe_2	394	farbl.	(65–68)	80
(XX) Ph_3SnNEt_2	422	hellg.	(40)	30–40
(XXI) $Ph_2Sn(NMe_2)_2$	361	farbl.	128/0.1	30
(XXII) $Ph_2Sn(NEt_2)_2$	417	hellg.	150–160/0.1	20
(XXIII) $PhSn(NMe_2)_3$	328	farbl.	95–100/0.1	40–50
(XXIV) $PhSn(NEt_2)_3$	412	hellg.	130–135/0.1	30–40
(XXV) $Sn(NMe_2)_4$	295	farbl.	53–55/0.1	40–50
(XXVI) $Sn(NEt_2)_4$	407	hellg.	110/0.1	30–50

Bezüglich ihrer thermodynamischen Stabilität gilt:

(a) (Diäthylamino)stannane unterliegen leichter der thermischen Zersetzung als entsprechende (Dimethylamino)stannane; dies ist auf eine Kondensation nach Gl. (5) zurückzuführen.



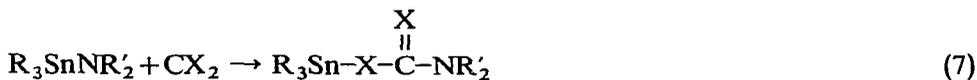
(b) Alkyl(amino)stannane sind thermisch beständiger als Aryl(amino)stannane,

(c) Die thermische Stabilität der (Dialkylamino)stannane nimmt ab in der Reihe $\text{R}_3\text{SnNR}'_2 > \text{RSn(NR}'_2)_3 \cong \text{Sn(NR}'_2)_4 > \text{R}_2\text{Sn(NR}'_2)_2$. Die Diskussion über die genaue Reihenfolge der ersten drei Verbindungstypen mag noch offenbleiben, eindeutig die thermolabilsten Vertreter der Aminostannane aber sind Bis(dialkylamino)stannane—eine Beobachtung, die in guter Übereinstimmung mit Erfahrungen an anderen bifunktionellen Organozinnverbindungen mit ähnlich schwach polaren, aber leicht polarisierbaren Bindungen steht, z.B. Organozinn-dihydriden³.

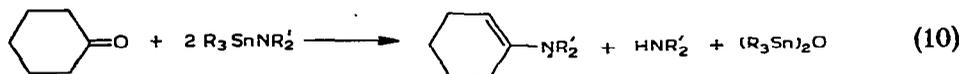
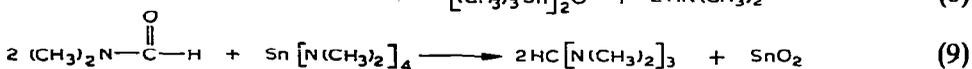
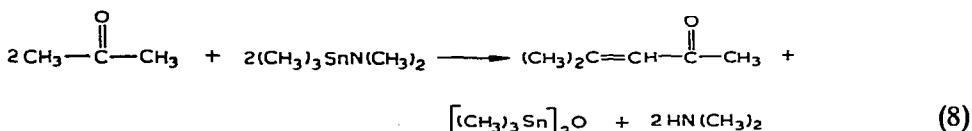
Im Gegensatz zur extremen Hydrolyseempfindlichkeit steht das passive Verhalten der Aminostannane (I)-(XXVI) gegenüber oxydierenden und reduzierenden Gasen. Unter Normalbedingungen (25°, 1 atm, ohne Lösungsmittel) tritt keine Reaktion ein mit trockenem Sauerstoff⁴, Wasserstoff (bzw. H_2/Pt)⁵ und Distickstoffoxid⁴; die homologen Organozinn-Phosphor-Verbindungen werden hingegen von Sauerstoff oder von Verbindungen, die leicht Sauerstoff übertragen, nach Gl. (6) sofort zu Organozinn-phosphonaten oxydiert^{6,7}:



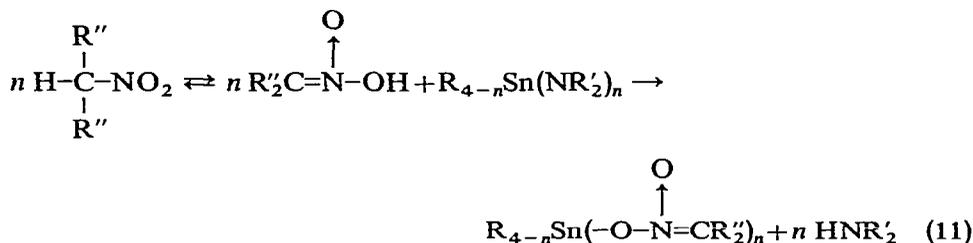
Gl. (6) kann dabei als Grenzfall der 1,2-dipolaren Addition von Mehrfachbindungen an Sn-E-Heteroatombindungen (z.B. E=H, O, N, P) angesehen werden. Mit CO_2 und CS_2 reagieren Aminostannane zu polymeren Organozinn-carbamaten bzw. -thiocarbamaten¹:



Durch die zum Teil beschriebenen Eigenschaften der Aminostannane ist die Auswahl der für Messungen und Reaktionen zur Verfügung stehenden Lösungsmittel



sehr begrenzt. Mit Alkoholen erhält man Organozinn-alkoxide¹, primäre und sekundäre Amine geben zu Umaminierungen Anlass¹. Mit Ketoverbindungen reagieren sie sehr verschieden: Aceton liefert nach Gl. (8) Mesityloxid⁸, Dimethylformamid nach Gl. (9) Tris(dimethylamino)methan⁴ und Cyclohexanon gemäss Gl. (10) 1-(Di-alkylamino)cyclohexen⁴. Daher sind letztere als Lösungsmittel ungeeignet. Gl. (10) entspricht dabei der von Weingarten *et al.*⁹ untersuchten Reaktion von Carbonylverbindungen mit $Ti(NMe_2)_4$. Die Reaktion von Nitrilen R_2CN mit Aminostannanen ist noch nicht eindeutig geklärt⁸, Nitroparaffine reagieren über ihre aci-nitro Form gemäss Gl. (11) zu den bislang unbekanntenen Nitronsäure-stannylestern (Nomenklatur siehe Ref. 10)⁴:



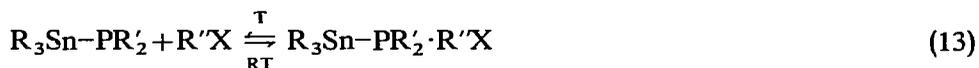
Chlorkohlenwasserstoffe reagieren äusserst heftig mit Aminostannanen; eine Reaktion von $Me_2Sn(NMe_2)_2$ mit Chloroform gab Anlass, diese Verbindungsklasse mit dem Namen "Explosive Tin Nitrogen Compounds" zu belegen¹¹. Die Reaktionen von (Diäthylamino)stannanen und Aminostannanen des Typs (XXVII)–(XLII) in Tabelle 4 mit CCl_4 oder CH_2Cl_2 verlaufen langsam, so dass diese Verbindungen innerhalb kurzer Zeiträume in diesen Lösungsmitteln vermessen werden können. Mit Chloroform oder Bromoform erhält man nach Gl. (12) Organozinn[trichlor(bzw. -tribrom)methyl]-Verbindungen¹²:



Über die Reaktionen der Aminostannane mit Methylbromid, Methyljodid und anderen Alkylierungsmitteln wird im folgenden berichtet. Für den praktischen Laborgebrauch bieten sich demnach als geeignete "inerte" Lösungsmittel nur noch wasserfreie tert. Amine oder Pyridine, aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Äther oder Kohlenwasserstoffe an.

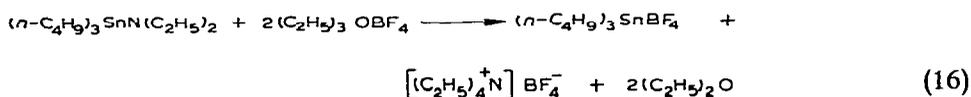
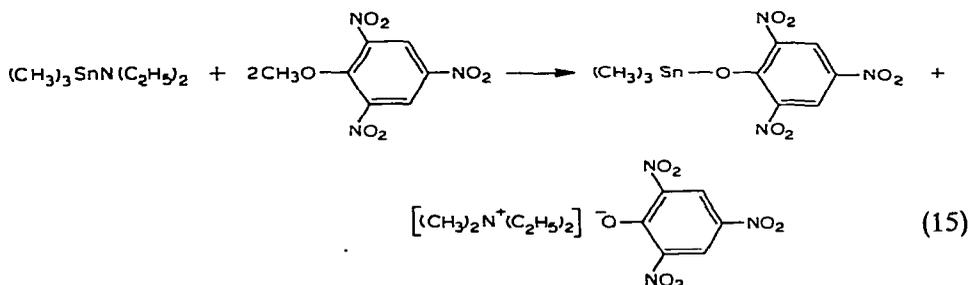
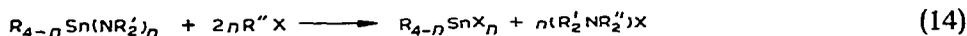
REAKTIONEN VON (DIALKYLAMINO)STANNANEN MIT ALKYLIERUNGSMITTELN

Lässt man Organozinn-phosphine mit Alkylierungsmitteln nach Gl. (13) reagieren, so erhält man bei Raumtemperatur stabile, salzartige Verbindungen, die bei erhöhter Temperatur reversibel und unzersetzt in die Ausgangskomponenten zerlegt werden^{13,6}:



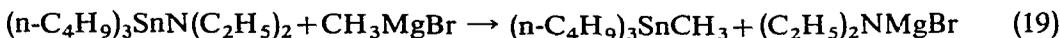
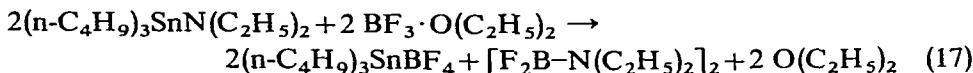
Versucht man, diese Reaktion auf die oben beschriebenen Zinn-Stickstoff-Verbindungen zu übertragen, so tritt Spaltung der Sn-N-Bindung nach Gl. (14) ein. Trotz Variation des Aminostannans und des Alkylierungsmittels liess sich dabei selbst bei

tiefen Temperaturen kein stabiles Addukt fassen. Im Falle der Umsetzung von (Di-alkylamino)butylstannanen mit Methylbromid und Methyljodid entstehen in guten Ausbeuten die entsprechenden *n*-Butylzinn-bromide und -jodide (Tabelle 5). Die Reaktionen von Aminostannanen mit Trinitroanisol und Triäthylxonium-tetrafluorborat werden durch Gl. (15) und (16) wiedergegeben:



Nach Gl. (15) erhält man Trimethylzinn-pikrat, eine rote Flüssigkeit, die aus Sicherheitsgründen nicht destilliert wurde; soweit feststellbar, erhält man aus Trimethyl-(diäthylamino)stannan und Pikrinsäure in ätherischer Lösung ein identisches Produkt.

Die Umsetzung nach Gl. (16) führt zu Organozinn-tetrafluorboraten R_3SnBF_4 , die auch noch auf anderen Synthesewegen zugänglich sind^{14,15}. Zur Identifizierung von $(n-C_4H_9)_3SnBF_4$ stellten wir diese Verbindung noch nach Gl. (17) her, dabei entsteht neben dem gewünschten identischen Produkt gleichzeitig noch das bei Raumtemperatur dimere (Diäthylamino)bor-difluorid¹⁶. Reaktion (17), hier mit einem Überschuss an $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ durchgeführt, kann durch Änderung des Molverhältnisses so gesteuert werden, dass nach Gl. (18) als Hauptprodukt Tris(dimethylamino)boran entsteht^{17,18}. Das Auftreten eines stabilen BF_3 -Addukts, bekannt am Beispiel des Si-Homologen $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2 \cdot BF_3$ ¹⁹, konnte nicht beobachtet werden. Die Reaktion eines Aminostannans mit Methylmagnesium-halogenid nach Gl. (19) verlief ebenfalls unter Spaltung der Sn-N-Bindung; es tritt Alkylierung zur Tetraalkylzinn-Verbindung ein.



¹H-NMR-DATEN VON AMINOSTANNANEN

Um beste Auflösung der Spektren zu erhalten, wurden die Verbindungen (I)-(XXVI) mit einem Gerät der Fa. Varian, Typ HA 100, gemessen, wobei je nach den

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN VON (DIMETHYLAMINO)STANNANEN R_{4-n}Sn[N(CH₃)₂]_n, Gemessen an 20-%. Lösungen in C₆H₆ oder C₆D₆ mit ca. 1% TMS als innerem Standard. Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz. Δδ = δ(SnCCH₃) - δ(SnCH₂) in ppm.

Verb.	δ [Sn(C)CH ₃]	δ (SnCH ₂)	Δδ	δ (o-H)	δ (m,p-H)	δ (SnNCH ₃)	J (¹¹⁷ SnCH ₃)	J (¹¹⁹ SnCH ₃)	J (¹¹⁷ SnNCH ₃)	J (¹¹⁹ SnNCH ₃)	Solvens
(I)	-0.14					-2.50	47.0	49.0	39.2	41.0	C ₆ H ₆
(III)	-0.13					-2.53	57.0	59.5	43.5	46.0	C ₆ H ₆
(V)	-0.16					-2.56	65.5	69.0	45.5	47.5	C ₆ H ₆
(VII)	-1.19	-0.88	-0.31			-2.58	76.0	79.0	35.3	37.0	C ₆ H ₆
(IX)	-1.16	-0.94	-0.22			-2.76	86.0	89.5	37.0	39.0	C ₆ H ₆
(XI)	-1.18	-1.01	-0.17			-2.79	101.5	106.0	41.5	43.5	C ₆ H ₆
(XII)	-0.95	^a				-2.75	^a	^a	35.5	38.0	C ₆ H ₆
(XV)	-0.89	^a				-2.77	^a	^a	39.0	41.5	C ₆ H ₆
(XVII)	-0.86	^a				-2.80	^a	^a	41.2	43.7	C ₆ H ₆
(XIX)				-7.60	-7.18	-2.90			41.5	43.5	C ₆ D ₆
(XXI)				-7.58	-7.16	-2.87			44.5	46.5	C ₆ D ₆
(XXIII)				-7.48	-7.20	-2.77			47.0	49.5	C ₆ D ₆
(XXV)						-2.79			49.0	51.0	C ₆ H ₆

^a Nicht aufgelöstes Multiplett/oder im Multiplett liegend.

TABELLE 3

¹H-NMR-DATEN VON (DIÄTHYLAMINO)STANNANEN R_{4-n}Sn[N(C₂H₅)₂]_n
Gemessen an 20-%. Lösungen in CCl₄ mit ca. 1% TMS als innerem Standard. Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz. Δδ = δ(SnCH₂) - δ(SnCH₃) in ppm.

Verb.	δ [Sn(C)CH ₃]	δ (SnCH ₂)	Δδ	δ (o-H)	δ (m,p-H)	δ (NCH ₂)	δ (NCCH ₃)	J (¹¹⁷ SnCH ₃)	J (¹¹⁹ SnCH ₃)	J (¹¹⁷ SnNCH)	J (¹¹⁹ SnNCH)
(II)	-0.19					-2.89	-0.99	52.4	55.0	44.0	46.5
(IV)	-0.26					-2.94	-1.00	57.2	59.8	43.0	45.5
(VI)	-0.37					-2.99	-1.04	66.0	68.8	45.0	47.5
(VIII)	-1.13	-0.97	-0.16			-2.93	-1.03	77.2	78.5	38.5	40.5
(X)	-1.17	-1.08	-0.09			-2.95	-1.01	87.0	92.0	40.0	42.0
(XII)	-1.19	-1.19	±0			-3.00	-1.04	128.0	135.0	60.0	63.0
(XIV)	a	a				-2.89	-0.97	a	a	38.5	40.5
(XVI)	a	a				-2.94	-1.01	a	a	40.0	42.0
(XVIII)	a	a				-3.10	-1.11	a	a	42.2	44.0
(XX)				-7.60	-7.36	-3.14	-1.06			44.0	46.5
(XXII)				-7.52	-7.34	-3.08	-1.08			45.5	47.5
(XXIV)				-7.50	-7.36	-3.07	-1.05			46.5	48.5
(XXVI)						-3.08	-1.11			47.5	51.0

a Nicht aufgelöstes Multipllett/oder im Multipllett liegend. J(NCH₂CH₃) wurde für (II)-(XXVI) zu 7.0 Hz bestimmt.

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (ppm) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN (Hz) IN VERSCHIEDENEN AMINOSTANNANEN
 Messbedingungen siehe Literaturzitate.

Verbindung	Farbe	Sdp. (°C/mm) Schmp. (°C)	$\delta(\text{SnCH}_3)$	$J(^{117}\text{SnCH}_3)$	$J(^{119}\text{SnCH}_3)$	$\delta(\text{NCH})$	$J(^{117}\text{SnCH})$	$J(^{119}\text{SnCH})$	Solvens	Lit.
(XXVII) $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}-\overset{\text{N}(\text{CH}_3)_2}{\text{N}}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	farbl.	58/0.1	-0.36	57.5	60.5	-2.60	43.5	45.5	CCl_4	21
(XXVIII) $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Sn}-\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	farbl.	78/0.1	-0.43	67.5	70.5	-2.70	45.2	47.2	CCl_4	21
(XXIX) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}-\overset{\text{N}(\text{CH}_3)_2}{\text{N}}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	farbl.	85-87/0.1	-1.15	97.5	102.0	-2.70	37.0	38.5	C_6H_6	4
(XXX) $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Sn}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{N}}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	farbl.	75-80/0.1	-1.17	119.0	124.5	-2.71	41.5	44.0	C_6H_6	4
(XXXI) $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SnN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	farbl.	(30-35)				-2.72	50.0	52.0	C_6H_6	4
(XXXII) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{P}(\text{OCH}_3)_2$	farbl.	72-74/0.1	-1.01	82.5	86.5	-2.37	36.7	37.6	C_6H_6	34
(XXXIII) $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NC}_2\text{H}_5$	farbl.	93/15	-0.17	52.5	53.5	-3.27	66.0	69.0	C_6H_6	35
(XXXIV) $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}=\text{N})_2$	farbl.	50-52/0.2	-0.76	65.0	67.6	-3.35	10.8	10.8	C_6H_6	36

(XXXV)	$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{Sn}-\text{N}=\text{N} \end{array}$	farbl.	38/0,2	-0,77	73,0	75,6	-3,19	16,4	C_6H_6	36
(XXXVI)	$\begin{array}{c} \text{J} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{Sn}-\text{N}=\text{N} \end{array}$	hellg.	50/0,2	-1,00	68,6	71,7	-3,22	15,0	C_6H_6	36
(XXXVII)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{Sn}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	farbl.	79-81/30	-0,30	52,5	55,0	-2,60	43,0	CCl_4	37
(XXXVIII)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{Sn}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	farbl.	61-63/0,5	-0,33	57,0	59,5	-2,60	49,0	CCl_4	37
(XXXIX)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{Sn}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	farbl.	83-85/0,5	-0,49	70,1	73,5	-2,63	50,4	CCl_4	38
(XL)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Sn}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_4 \end{array}$	farbl.	129-132/0,5 (90-92)				-2,63	63,8	CCl_4	38
(XLI)	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{Si} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{Sn}-\text{N}-\text{CH}_2 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{N}-\text{CH}_2 \end{array}$	farbl.	121-123/18 (14-16)	-0,38	58,0	60,5	-2,90	43,0	CCl_4	39
(XLII)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{Sn}-\text{N}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	farbl.	28/2	-0,18	53,5	56,0	-2,77	46,8	CCl_4	40

Erfordernissen das Signal von Benzol oder Tetramethylsilan (beide intern) als "Locksignal" der Feldstabilisierung diene. Die Messungen erfolgten an ca. 20 proz. Lösungen der Verbindungen in C_6H_6 oder C_6D_6 in evakuierten, abgeschmolzenen Röhrchen; die Reihe der (Diäthylamino)stannane wurde einheitlich in CCl_4 gemessen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm, wobei nach niederen Feldstärken negative Werte angegeben werden und der Ablesefehler auf ± 0.01 ppm geschätzt wird. Spin-Kopplungskonstanten J werden in Hz angegeben, der geschätzter Fehler beträgt hierbei ca. ± 0.5 Hz. Als interner Standard diene in allen Fällen TMS.

Messdaten

Die Tabellen 2 und 3 enthalten die an (Dimethylamino)- und (Diäthylamino)-stannanen gewonnenen Messwerte. Bedingt durch die einheitliche Verfahrensweise ergaben sich geringfügige Abweichungen zu Literaturwerten^{20,21} sowie eine genauere Bestimmung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten. In Tabelle 4 wurden Aminostannane verschiedenster Herkunft vergleichend zusammengestellt, um ein umfassendes Bild über 1H -NMR-Daten dieser Verbindungsklasse zu erhalten. Es bleibt allerdings zu berücksichtigen, dass vorwiegend 60-MHz-Spektren unterschiedlicher Messbedingungen zur Verfügung standen—Korrekturen für Lösungsmittel- und Konzentrationseinflüsse sind daher nur schwierig anzubringen.

(1). Chemische Verschiebungen

(a). *Chemische Verschiebungen der Zinn-Phenyl- und der Zinn-Alkyl-Gruppen-Protonen.* Die Protonenresonanzsignale $\delta(m,p-H)$ in (Dialkylamino)stannanen bleiben im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu konstant, hingegen treten erwartungsgemäss Änderungen in $\delta(o-H)$ in der Grössenordnung von 0.12 ppm nach höherem Feld auf, die sich als direktes Mass für die Auswirkung des $+I$ -Effekts der R_2N -Gruppen interpretieren lassen. Sollte diese Annahme zutreffen, so müsste seinerseits auch $\delta(N-CH)$ eine Veränderung, und zwar gegenläufig zu niedrigerem Feld, erfahren.

Die Protonenresonanzspektren der Alkylzinnverbindungen weisen innerhalb der Reihen $[CH_3(CH_2)_n]_mSn(NR'_2)_{4-m}$ nur geringfügige Änderungen von ca. 0.2 ppm für $\delta(CH_3)$ auf. Diese lassen sich zurückführen auf den relativ geringen induktiven Effekt und den schwachen Anisotropie-Effekt der R'_2N -Gruppe, verglichen z.B. mit den Halogenatomen²². Unmittelbare Folge davon ist, dass in den Spektren der Äthylzinn-Verbindungen (VII)–(XII) die Lage des CH_3 -Signals nahezu konstant und unbeeinflusst von der Zahl der R'_2N -Substituenten bleibt und die Methylenprotonen nur verhältnismässig geringe chemische Verschiebungen nach niedrigerem Feld erfahren—nicht genug jedenfalls, um die "inversen Äthylspektren" aufzulösen. Dies dokumentiert sich in den negativen Zahlenwerten für die innere chemische Verschiebung $\Delta\delta = \delta(CH_3) - \delta(CH_2)$, die zwischen -0.31 und ± 0 ppm liegen.

Die chemischen Verschiebungen der in Tabelle 4 aufgeführten Aminostannane lassen sich in diesem Zusammenhang nur schwer in die Diskussion einfügen, da Lösungsmittel- und Konzentrationseinflüsse stärkere Abweichungen in den δ -Werten hervorrufen als in den Werten für die Kopplungskonstanten. Ein Beispiel soll die Bedeutung eines einheitlichen Lösungsmittels für Untersuchungen in Verbindungsreihen hervorheben: Eine 1-proz. Lösung von $(CH_3)_2SnCl_2$, mit 1-proz. TMS als internem Standard, erfährt in C_6H_6 für $\delta(SnCH_3)$ eine chemische Verschiebung von

–0.38 ppm, in CCl_4 eine von –1.12 ppm. Dabei änderten sich die Kopplungskonstanten $J(^{117,119}\text{Sn}-\text{CH}_3) = 66.0$ bzw. 69.0 Hz praktisch nicht⁴.

Substituiert man in den (Dialkylamino)stannanen eine Alkylgruppe am Stickstoff durch eine $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ -Gruppe, so ergeben sich stärkere chemische Verschiebungen für $\delta(\text{SnCH}_3)$; in der Verbindungsreihe $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{NR}-\text{M}(\text{CH}_3)_3$ für $\text{M}=\text{Si}$ (XXXVII), Ge (XLII) und Sn (XXXIII) wirkt sich der induktive Effekt der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe am stärksten in einer Verschiebung des SnCH_3 -Signals nach niedrigerem Feld aus. In den (1,3-Dimethyltriazeno)methylzinn-Verbindungen (XXXIV), (XXXV) und (XXXVI) erreichen die Werte für $\delta(\text{SnCH}_3)$ etwa die gleiche Grössenordnung wie in Halogenstannanen, d.h. dieser Stickstoffligand zeigt einen ungleich grösseren Anisotropie-Effekt als $\text{R}'_2\text{N}$ -Gruppen.

(b). *Chemische Verschiebungen der Alkyl-Stickstoff-Gruppen-Protonen.* Die Werte für $\delta(\text{NCH})$ nehmen einerseits mit der Länge der Alkylgruppen am Zinnatom zu, d.h. $\text{Bu} > \text{Et} > \text{Me}$; andererseits steigen sie annähernd linear innerhalb der Reihe an, d.h. $\text{R}' > \text{R}'_2 > \text{R}'_3$ [mit Ausnahme von (VII)].

Den gegenläufigen Trend zeigen die Phenylstannane, hier wandert mit zunehmender Substitution durch $\text{R}'_2\text{N}$ -Gruppen das NCH -Signal nach höherem Feld. Allerdings ist der Effekt klein und beträgt *ca.* 0.07 bis 0.13 ppm. In (Diäthylamino)stannanen sind die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen $\delta(\text{NCCH}_3)$ gering und zeigen zudem nur bei Methyl- und Butylstannanen einen einheitlichen Gang, der auch durch geringfügige Änderungen der Konzentration vorgetäuscht sein könnte.

(2). Kopplungskonstanten

(a). *Spin-Spin-Kopplung $^1\text{H}-\text{C}-^{117,119}\text{Sn}$ und $^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^{117,119}\text{Sn}$.* In Methylzinn-Verbindungen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{SnX}_n$ erfolgt mit zunehmender Substitution durch X eine progressive Erhöhung der Werte für die Kopplungskonstante $^1\text{H}-\text{C}-^{117,119}\text{Sn}^{22}$, die offenbar durch die Elektronegativität von X bestimmt wird, also z.B. $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$. In der Reihe der (Dialkylamino)stannane tritt ebenfalls dieser Gang der Werte für die Kopplungskonstanten auf, wenn auch stark abgeschwächt. Dabei kann man formal der Diäthylaminogruppe eine grössere "Gruppenelektronegativität" zuschreiben als der Dimethylaminogruppe.

In den Spektren der (Dialkylamino)äthylstannane ist $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^{117,119}\text{Sn})$ grösser als $J(^1\text{H}-\text{C}-^{117,119}\text{Sn})$, eine Erscheinung, die auch an Äthylverbindungen des Pb^{23} , Tl^{24} , Al^{25} , Hg^{26} etc. und an anderen Äthylzinn-Verbindungen^{27,28} festgestellt wurde; man darf daraus auf entgegengesetztes Vorzeichen der Kopplungskonstanten J_α und J_β schliessen.

(b). *Spin-Spin-Kopplung $^1\text{H}-\text{C}-\text{N}-^{117,119}\text{Sn}$.* Die in (2a) besprochene β -Kopplung kann sich nun nicht nur über ein β -C-Atom, sondern auch über eine Reihe anderer Heteroatome erstrecken. Beobachtet wurden derartige Kopplungen für Silicium²⁹ (21.5–22.2 Hz), Stickstoff (siehe Tabellen 2–4, von 10–69 Hz), Arsen³⁰ (51.0–53.5 Hz), Sauerstoff³¹ (24–31 Hz), Schwefel^{30,32} (36–66 Hz) und Selen³⁰ (30–31.5 Hz).

Die in den Tabellen 2 und 3 aufgeführten Werte der Kopplungskonstanten der (Dialkylamino)stannane zeigen die erwarteten regelmässigen Änderungen; die in Tabelle 4 aufgeführten Kopplungskonstanten streuen von einem extrem kleinen Wert für (XXXIV) bis zu dem grössten bisher beobachteten Wert für (XXXIII)—eine Verbindung, in der $J_\beta > J_\alpha$ ist.

EXPERIMENTELLES

Die Umsetzungen von Aminostannanen mit Methylbromid bzw. Methyljodid verliefen praktisch nach einem Schema, so dass sich detaillierte Beschreibungen erübrigen und die Versuche in tabellarischer Form (siehe Tabelle 5) wiedergegeben werden können. Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Reaktionen von (Dialkylamino)butylstannanen mit CH₃J und CH₃Br

Das jeweilige Aminostannan wurde in der doppelten Menge absol. Äther bzw. Petroläther gelöst und tropfenweise und unter Kühlung mit der zweifachen molaren Menge CH₃X versetzt. Die Lösung trübte sich sofort und nach einigen Minuten fiel ein voluminöser Niederschlag des Ammoniumsalzes aus. Nach Filtration wurde das Filtrat eingengt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert.

TABELLE 5

REAKTIONEN VON (DIALKYLAMINO)BUTYLSTANNANEN MIT CH₃J UND CH₃Br

Verb.	g	mMol	g	Produkt	Ausb. (%)	Sdp. (°C/mm) (Schmp., °C)	Lit. Sdp. (Lit. Schmp.)
(XIV)	7.5	20.0	7.2	Bu ₃ SnJ	86.5	96/0.1	172/10
(XV)	8.2	25.6	8.5	Bu ₂ SnJ ₂	68.0	140–142/0.1	134–138/1
(XVII)	9.9	32.2	6.0	BuSnJ ₃	30.0	125–130/0.01	
(XIII)	15.3	48.0	15.0	Bu ₃ SnBr	85.0	115–120/0.1	120–122/1.6
(XV)	10.2	31.8	9.7	Bu ₂ SnBr ₂	77.5	88–92/0.1	(20)
(XVII)	5.5	17.9	5.1	BuSnBr ₃	68.5	110–115/0.01	

Mit CH₃Br wurde nur insofern anders verfahren, als man dessen relativ grosser Flüchtigkeit bei Raumtemperatur Rechnung tragen musste. Beide Reaktionskomponenten wurden deshalb vor dem Zusammengeben auf –20° gekühlt und ein CH₃Br-Überschuss eingesetzt. Tabelle 5 gibt die molaren Mengenverhältnisse der Umsetzungen sowie physikalische Daten der Reaktionsprodukte und deren Ausbeuten wieder.

Reaktion von (CH₃)₃SnN(C₂H₅)₂ mit 2,4,6-Trinitroanisol

(II) (2.5 g, 10 mMol) wurde in 30 ml absol. Äther gelöst, auf –70° gekühlt und mit einer Lösung von 5 g (20 mMol) 2,4,6-Trinitroanisol in 100 ml Äther versetzt. Nach kurzer Zeit färbte sich die klare Reaktionslösung rotbraun und ein dunkelroter, kristalliner Niederschlag fiel aus. Nach Erwärmen auf 0° wurde unter N₂ abfiltriert. Die dunkelroten Kristalle wurden als Dimethyldiäthylammonium-pikrat identifiziert, Schmp. 166° Zers. (Gef.: N, 18.0. C₁₂H₁₈N₄O₇ ber.: N, 17.0%.) Die ätherische Lösung wurde eingengt, es blieb eine dunkelrote, ölige Flüssigkeit zurück, die nicht destilliert wurde. (Gef.: Sn, 29.2. C₉H₁₁N₃O₇Sn ber.: Sn, 30.8%.)

Reaktion von (n-C₄H₉)₃SnN(C₂H₅)₂ mit Triäthylxonium-tetrafluorborat

(XIV) (9.5 g, 26 mMol) wurde in absol. CH₂Cl₂ gelöst, gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 10 g (52 mMol) (C₂H₅)₃OBF₄ in 20 ml CH₂Cl₂ versetzt. Es trat sehr heftige Reaktion ein; ein farbloser Niederschlag flockte zunächst aus,

der aber bei weiterer Zugabe wieder in Lösung ging. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, es hinterblieb ein Gemisch aus Festsubstanz und ölig-zäher Flüssigkeit. Dieses wurde mit absol. Äther versetzt, das darin unlösliche Festprodukt abgesaugt und aus Methanol/Äther umgefällt. Man erhält farblose Kristalle von Tetraäthylammonium-tetrafluoroborat, Schmp. 375–377°. (Gef.: N, 6.36. $C_8H_{20}BF_4N$ ber.: N, 6.45%.) Die filtrierte Ätherlösung wurde eingengt und der Rückstand über eine Feststoff-Destillationsanordnung bei 180°/0.01 mm destilliert; man erhält eine farblose Festsubstanz, Tributylzinn-tetrafluoroborat, Schmp. 265–270°, gut löslich in Äther, mässig in Methanol, Aceton und schlecht löslich in Pentan/Petroläther. Die Verbindung hat einen unscharfen Schmelzpunkt und sintert/schmilzt über einen Bereich von ca. 20°. (Gef.: Sn, 33.1. $C_{12}H_{27}BF_4Sn$ ber.: Sn, 31.7%.)

Reaktion von $(n-C_4H_9)_3SnN(C_2H_5)_2$ mit Borfluorid-Ätherat

(XIV) (35 g, 97 mMol), gelöst in 40 ml absol. Äther, wurde auf -80° gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 22 g (155 mMol) Bortrifluorid-ätherat versetzt. Dabei wurde die Reaktionslösung zunächst zähflüssig-fest, erst nach weiterer Zugabe wurde die hochviskose Masse wieder klarflüssig. Nach beendeter Reaktion wurde Äther im Vakuum abgezogen, dabei fanden sich in der mit fl. Luft gekühlten Falle farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, $[F_2B-N(C_2H_5)_2]_2$, Schmp. 55°. Ausb. 6 g. (Gef.: C, 38.6; H, 8.45; N, 11.43; Mol.-Gew., 230. $C_8H_{20}B_2F_4N_2$ ber.: C, 39.7; H, 8.27; N, 11.55%; Mol.-Gew., 242.) Der zähflüssige Kolbeninhalt wurde wie im vorhergehenden Versuch destilliert und ergab als identisches Produkt Tributylzinn-tetrafluoroborat, Schmp. 245–255°, unscharf. Ausbeute nach Resublimation 26.5 g. (Gef.: Sn 31.93. $C_{12}H_{27}BF_4Sn$ ber.: Sn, 31.7%.)

Reaktion von $(n-C_4H_9)_3SnN(C_2H_5)_2$ mit CH_3MgBr

(XIV) (12 g, 33 mMol) wurde unter Kühlung tropfenweise mit einer Lösung von 10 g (84 mMol) CH_3MgBr in absol. Äther versetzt. Nach Beendigung der sehr heftig verlaufenden Reaktion wurde mit 2 N HCl hydrolysiert und die ätherische Lösung fraktioniert destilliert. Man erhielt 8 g einer farblosen Flüssigkeit, Tributylmethylstannan, Sdp. 75–80°/0.1 mm (Lit.^{3,3} Sdp. 121°/12 mm). (Gef.: C, 51.68; H, 10.03; Sn, 38.53. $C_{13}H_{30}Sn$ ber.: C, 51.2; H, 9.85; Sn, 39.0%.)

DANK

Für sein Interesse an dieser Arbeit und ihre grosszügige Förderung durch Institutsmittel möchte ich Herrn Professor H. NÖTH herzlich danken. Den Farbwerken Hoechst AG, Werk Gendorf, danke ich für wertvolle Sachbeihilfen.

LITERATUR

- 1 K. JONES UND M. F. LAPPERT, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 67.
- 2 J. G. A. LUIJTEN, F. RIJKENS UND G. J. M. VAN DER KERK, *Advan. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 413.
- 3 W. P. NEUMANN, *Die organische Chemie des Zinns*, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1967.
- 4 J. LORBERTH, unveröffentlicht.
- 5 D. SCHMID, Dissertation. Univ. München. 1962.
- 6 H. SCHUMANN, H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 150.

- 7 H. SCHUMANN, P. JUTZI, A. ROTH, P. SCHWABE UND E. SCHAUER, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 71.
- 8 K. JONES UND M. F. LAPPERT, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 295.
- 9 H. WEINGARTEN UND W. A. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2885.
- 10 C. R. NOLLER, *Lehrbuch der organischen Chemie*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1960, p. 276.
- 11 E. W. RANDALL, C. H. YODER UND J. J. ZUCKERMANN, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1 (1966) 105.
- 12 A. G. DAVIES UND T. N. MITCHELL, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 568.
- 13 W. KUCHEN UND H. BUCHWALD, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 227.
- 14 R. OKAWARA, B. J. HATHAWAY UND D. E. WEBSTER, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 13.
- 15 A. B. BURG UND J. R. SPIELMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2667.
- 16 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2757; 100 (1967) 3353.
- 17 T. A. GEORGE UND M. F. LAPPERT, *Chem. Commun.*, (1966) 463.
- 18 O. J. SCHERER, *Organometal. Chem. Rev.*, 3 (1968) 281.
- 19 E. A. V. EBSWORTH UND H. J. EMELÉUS, *J. Chem. Soc.*, (1958) 2150.
- 20 M.-R. KULA, J. LORBERTH UND C. G. KREITER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1294.
- 21 J. LORBERTH UND M.-R. KULA, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 520.
- 22 J. LORBERTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 111.
- 23 E. B. BAKER, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 960.
- 24 J. P. MAHER UND D. F. EVANS, *Proc. Chem. Soc.*, (1961) 208.
- 25 O. YAMAMOTO, *J. Chem. Phys.*, 36 (1963) 1463.
- 26 P. T. NARASIMHAN UND M. T. ROGERS, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 1431.
- 27 P. T. NARASIMHAN UND M. T. ROGERS, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1049.
- 28 P. T. NARASIMHAN UND M. T. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 34.
- 29 H. BÜRGER UND H. GOETZE, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 212.
- 30 E. W. ABEL UND D. B. BRADY, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 145.
- 31 A. J. LEUSINK, H. A. BUDDING UND J. W. MARSMANN, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 155.
- 32 E. V. VAN DEN BERGHE, D. F. VAN DE VONDEL UND G. P. VAN DER KELEN, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 97.
- 33 R. K. INGHAM, S. D. ROSENBERG UND H. GILMAN, *Chem. Rev.*, 39 (1960) 459.
- 34 J. LORBERTH, H. KRAPF UND H. NÖTH, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3511.
- 35 H. NÖTH UND I. GEISLER, persönliche Mitteilung.
- 36 F. E. BRINCKMAN, H. S. HAISS UND R. A. ROBB, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 936.
- 37 O. J. SCHERER UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 156.
- 38 O. J. SCHERER UND P. HORNIG, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 465.
- 39 O. J. SCHERER, J. SCHMIDT, J. WOKULAT UND M. SCHMIDT, *Z. Naturforsch.*, 20b (1965) 183.
- 40 I. SCHUMANN-RUIDISCH UND B. JUTZI-MEBERT, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 77.

J. Organometal. Chem., 16 (1969) 235–248