

NOTE

ZUR SYNTHESE KOVALENTER ZINN-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

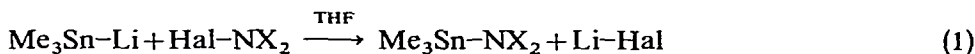
J. LORBERTH

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

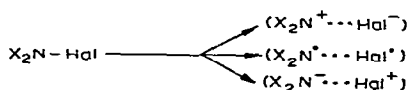
(Eingegangen den 24. Juni 1969)

Trialkyl- bzw. Triarylstannyllithium-Verbindungen bilden in polaren Lösungsmitteln beständige reaktive Solvate, die im allgemeinen in ionischer Form  $(R_3Sn^-Li^+)_{solv.}$  oder als Ionenpaar beschrieben werden. Die  $^1H$ -KMR- und  $^7Li$ -KMR-Spektren der Lösungen unterstützen diese Formulierung<sup>1,2</sup>, obwohl chemische Folgereaktionen mit diesen Reagenzien nicht immer eindeutig verlaufen und häufig von nicht näher definierten Zersetzungsprodukten begleitet sind.

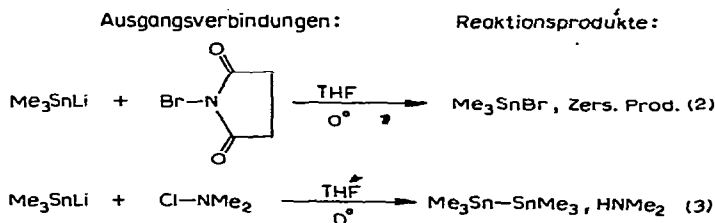
$Ph_3SnLi$ ,  $Me_3SnLi$  und  $Et_3SnLi$  wurden so z.B. in früheren Arbeiten zur Knüpfung der Zinn-Phosphor<sup>3</sup>- bzw. Zinn-Bor<sup>4</sup>-Bindung herangezogen. Umsetzungen von Trimethylstannyllithium (als THF-Solvat) mit *N*-Halogenaminen—die üblicherweise als Verbindungen mit positiv polarisiertem Halogenatom  $Cl^+ - NX_2^-$  formuliert werden—sollten nun nach (1) zum Aufbau von Zinn-Stickstoff-Bindungen führen:

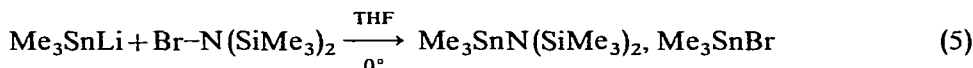
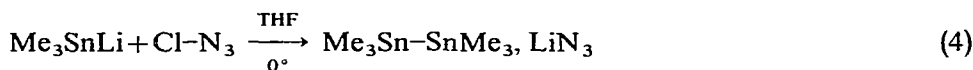


*N*-Halogenamine vermögen, je nach Art und Struktur sowie unter ausgewählten Reaktionsbedingungen, ionisch oder radikalisch aminierend wie auch halogenierend zu wirken:



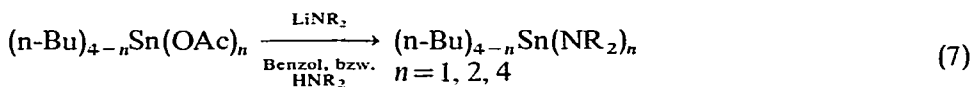
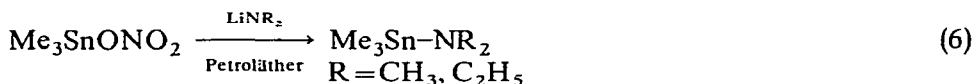
Um diese Reaktionsmöglichkeiten eventuell mit dem "Standardreagenz"  $Me_3SnLi$  abzutasten, wurden folgende *N*-Halogenamine damit umgesetzt (2-5):





Unter der Annahme annähernd gleicher Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Konzentrationen der Reaktionspartner) lassen sich aus Gl. (2)–(5) folgende Aussagen machen: Die Reaktionen nach (2) und (5) verlaufen über ionische Zwischenstufen, wobei in (5) gleichzeitig die einzig erfolgreiche Synthese einer Sn–N-Bindung auf diesem Wege zu sehen ist;  $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  ist eine bekannte Verbindung, die auch durch andere Reaktionen leicht zugänglich ist<sup>5,6</sup>. Das Auftreten beträchtlicher Mengen Hexamethyldistannan in (3) und (4) ist ungewöhnlich und war nicht von vorneherein zu erwarten; meistens wird es beobachtet, wenn Trimethylstannyl-Radikale auftreten, die dann zu  $\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_3$  kombinieren.

Eine weitere Synthesemöglichkeit für kovalente Zinn–Stickstoff-Verbindungen, die aus systematischen Gründen untersucht und ausgearbeitet wurde, besteht in der Umsetzung von Organozinn–Sauerstoff-Verbindungen mit Lithium-dialkylamiden nach (6) bzw. (7), wobei die leicht zugänglichen Nitrate bzw. Acylate des Zinns als Ausgangsverbindungen dienten:



Die Umsetzung nach (6) erfolgt, vermutlich als Redoxreaktion, unter sehr heftiger Wärmetönung; die Ausbeute wird durch die Bildung braun-rot gefärbter Nebenprodukte stark beeinträchtigt.

Hingegen liefern die Acylate Ausbeuten, die z.B. im Fall des *n*-Tributylzinnacetats an die angegebenen Ausbeuten der Standardmethoden<sup>7</sup> zur Darstellung kovalenter Zinn–Stickstoff-Verbindungen herankommen.

#### EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

##### 1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Trimethylzinnchlorid, *N*-Bromsuccinimid und Trimethylzinn-nitrat-hydrat waren Handelsprodukte, die ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden; *n*-Tributylzinn-acetat, *n*-Dibutylzinn-diacetat und Zinn-tetraacetat standen zur Verfügung.

*Trimethylstannyllithium in THF.*  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  (50 g, 0.4 Mol) bzw. 66 g (0.2 Mol)  $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$  wurden in 300 ml abs. THF unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gelöst und 10.7 g (1.6 Mol) Lithium, fein geschnitzelt und mit blanker Oberfläche, unter raschem Rühren zugegeben. Die bei Raumtemperatur sofort einsetzende exotherme Reaktion wurde durch Eiskühlung gemässigt und nach 4 Std. überschüss. Lithium abfiltriert. Der Gehalt der dunkelgrünen Lösungen von  $\text{Me}_3\text{SnLi}$  wurde durch Hydrolyse und Titration mit *N* HCl bestimmt. Durchschnittliche Ausbeuten bei diesem Ansatz lagen bei 0.3 Mol  $\text{Me}_3\text{SnLi}$  in 300 ml THF. Da die Lösungen nur begrenzt haltbar sind,

wurden sie sofort nach Gehaltsbestimmung in die Reaktionen eingesetzt.

*N-Chlordimethylamin*<sup>8</sup>. Diese Verbindung wurde aus Natrium-hypochlorit-Lösung (techn.) und wässriger Dimethylamin-Lösung unter Eiskühlung dargestellt. Die Reinigung erfolgte durch frakt. Kondensation im Hochvak. Ausbeuten wurden zu 70% d.Th. bestimmt, die Reinheit wurde durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestätigt.

*Chlorazid*<sup>9</sup>. Man erhält Chlorazid, gasförmig und verdünnt mit trockenem Stickstoff, beim Durchleiten eines Gasstromes Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (Verhältnis 1:2) durch eine gesättigte, wässrige Natriumazid-Lösung und anschließende Trocknung mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Der Gasstrom ist möglichst gering und von Druckschwankungen absolut frei zu halten, da sonst Explosionen zu befürchten sind. Relativ lange Reaktionszeiten können sich bei dieser Methode nachteilig bemerkbar machen.

*N-Bromhexamethyldisilazan*<sup>10</sup>. Ein Gemisch von 10 g (60 mMol) *N*-Bromsuccinimid und 10 g (64 mMol) Hexamethyldisilazan in 50 ml abs. CCl<sub>4</sub> wurde in einem braunen Kolben bei Temperaturen unter 20° ca. 3 Std. gerührt, ev. ausgefallenes Succinimid abfiltriert und das Filtrat durch frakt. Destillation aufgearbeitet. Man erhält *N*-Bromhexamethyldisilazan als rotbraun gefärbte Flüssigkeit, Sdp. 54° (10 mm). Nach obigem Ansatz erhält man 8.6 g (ca. 60% d.Th.) d<sup>20</sup> 1.1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in Benzol): δ(CH<sub>3</sub>) -0.02 ppm (Singulett).

*Lithiumdialkylamide*. Diese Amide wurden durch Umsetzung von 20%-iger n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li-Lösung in n-Hexan mit einem grossen Überschuss des jeweiligen sek. Amins (HNMe<sub>2</sub>, HNÄt<sub>2</sub>) dargestellt. Flüchtige Bestandteile wurden im Vak. abkondensiert, das erhaltene Lithiumsalz mit absol. Pentan gewaschen und als Suspension in Benzol bzw. gelöst in trockenem Amin in die Reaktionen eingesetzt.

## 2. Beschreibung der Umsetzungen

*Reaktionen von Me<sub>3</sub>SnLi mit N-Bromsuccinimid*: Zu 0.3 Mol Me<sub>3</sub>SnLi in 300 ml THF wurden unter Kühlung im Verlauf von 30 Min 50 g (0.28 Mol) *N*-Bromsuccinimid portionsweise zugegeben. Vor Zugabe der letzten Portion trat Farbumschlag von dunkelgrün nach hellgelb ein. Nach weiteren 30 Min Rühren war die Lösung wieder dunkel gefärbt; THF wurde bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand der Destillation unterworfen. Man erhielt Me<sub>3</sub>SnBr, Sdp. 65° (20 mm), Ausbeute 28 g (38.5% d.Th.). Ein Vergleich der IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit einer authentischen Probe bestätigte die Identität der Verbindungen: δ(CH<sub>3</sub>) -0.63 ppm (Benzol), -0.73 ppm (CCl<sub>4</sub>); J(<sup>117,119</sup>Sn-CH<sub>3</sub>) 57.5 bzw. 60.0 Hz.

*Reaktionen von Me<sub>3</sub>SnLi mit N-Chlordimethylamin*. Me<sub>3</sub>SnLi (0.1 Mol) in 100 ml THF wurde unter Kühlung mit 7 g (0.087 Mol) *N*-Chlordimethylamin versetzt. Auch hier diente der Farbumschlag grün → gelb als Indikator für die Beendigung der Zugabe des Halogenamins. Die Aufarbeitung erfolgte analog obiger Umsetzung. Eine beträchtliche Menge Dimethylamin wurde bei der Destillation freigesetzt. Vakuumdest. ergab Hexamethyldistannan, Sdp. 62–65° (5 mm), Ausbeute 12 g (73.5% d.Th.). Das reine Produkt erstarrte bei Raumtemp. zu farblosen Kristallen. Die Identifizierung erfolgte wieder durch Vergleich der physikalischen Daten sowie der IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren eines Vergleichspräparats.

*Reaktion von Me<sub>3</sub>SnLi mit Chlorazid\**. Durch eine Lösung von 0.2 Mol Me<sub>3</sub>SnLi in 200 ml THF wurde bei Raumtemp. ca. 6 Std. ein langsamer Strom von

\* Diese Reaktion wurde von Herrn Dr. J. Müller durchgeführt.

$\text{ClN}_3/\text{N}_2$  geleitet. Zunächst war keine Veränderung in der Lösung zu bemerken, nach ca. 3 Std. jedoch trat offenbar Zersetzung des  $\text{Me}_3\text{SnLi}$ -Reagenses unter Abscheidung eines grauschwarzen Niederschlags ein, d.h. metallisches Zinn schied sich ab. Nach 6 Std. wurde vorsichtig dekantiert, THF bei vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand vorsichtig destilliert. Es trat weitere Zersetzung unter Abscheidung eines Zinnspiegels ein; in geringer Menge, ca. 10% bezogen auf eingesetztes  $\text{Me}_3\text{SnLi}$ , wurde Hexamethyldistannan erhalten, Sdp.  $65^\circ$  (5 mm). Aus dem Rückstand wurde noch  $\text{LiN}_3$  extrahiert und durch das IR-Spektrum nachgewiesen.

**Reaktion von  $\text{Me}_3\text{SnLi}$  mit *N*-Bromhexamethyldisilazan.**  $\text{Me}_3\text{SnLi}$  (0.05 Mol) in 100 ml THF wurde im Verlauf von 2 Std. unter Eiskühlung mit 5.5 g (0.023 Mol)  $\text{BrN}(\text{SiMe}_3)_2$  versetzt. Dest. ergab  $\text{Me}_3\text{SnBr}$ , Sdp.  $35\text{--}38^\circ$  (1 mm), Ausbeute 7.5 g und  $\text{Me}_3\text{Sn-N}(\text{SiMe}_3)_2$ , Sdp.  $48\text{--}50^\circ$  (1 mm), 5.0 g. Beide Reaktionsprodukte wurden an Hand ihrer bekannten physikalischen Daten und durch IR- sowie  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identifiziert.

**Reaktion von  $\text{Me}_3\text{SnONO}_2$  mit  $\text{LiNEt}_2$ .** In eine Suspension von 50 g (0.7 Mol)  $\text{LiNEt}_2$  in 250 ml abs. Pentan wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre portionsweise 50 g (0.15 Mol)  $\text{Me}_3\text{SnONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  unter Eiskühlung eingetragen. In heftiger Reaktion färbte sich das Gemisch rotbraun; nach beendeter Zugabe wurde Pentan abgezogen und im Vakuum destilliert:  $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ , Sdp.  $45^\circ$  (1 mm), Ausbeute 11.8 g (25% d.Th.).

**Zur Reaktion von Zinn-acetaten mit  $\text{LiNEt}_2$ .** Zu einer Suspension von  $\text{LiNEt}_2$  in absol. Benzol, vorgelegt in grossem Überschuss, wurde das jeweilige Zinn-acetat zugegeben und 24 Std. am Rückfluss erhitzt. Benzol wurde bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand im Vak. fraktioniert. Nachdem zahlreiche Versuche,  $\text{Sn}(\text{OAc})_4$  mit  $\text{LiNEt}_2$  bzw.  $\text{LiNMe}_2$  in Benzol, Pentan oder Äther umzusetzen, fehlschlagen, wurde mit  $\text{HNEt}_2$  als Lösungsmittel in homogener Reaktionsführung ein bescheidener Erfolg erzielt (Tabelle 1).

TABELLE 1

REAKTIONEN VON ZINN-ACETATEN MIT LITHIUM-DIÄTHYLAMID

Zinn-acetat	(g)	(mMol)	Reakt.-Produkt	Sdp. [ $^\circ\text{C}(\text{mm})$ ]	Ausbeute % d. Th.
$n\text{-Bu}_3\text{SnOAc}$	12	35	$n\text{-Bu}_3\text{SnNEt}_2$	96(1)	24
$n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$	28	40	$n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$	98(1)	22
$\text{Sn}(\text{OAc})_4$	17	50	$\text{Sn}(\text{NEt}_2)_4$	124(0.1)	Spuren

## LITERATUR

- 1 N. FLITCROFT UND H. D. KAESZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1377.
- 2 W. L. WELLS UND T. L. BROWN, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 271.
- 3 H. SCHUMANN, H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 672.
- 4 H. NÖTH UND H. HERMANNSDÖRFER, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 377.
- 5 O. SCHERER UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 642.
- 6 J. LORBERTH UND M.-R. KULA, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 520.
- 7 K. JONES UND M. F. LAPPERT, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 67.
- 8 A. BERG, *Ann. Chim. Physique*, [3] 7 (1894) 315.
- 9 K. DEHNICKE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 809.
- 10 F. RASCHIG, Dissertation, Universität München, 1966.