

ZUR KENNTNIS CYCLISCHER ZINN—STICKSTOFFVERBINDUNGEN

RINGERWEITERUNGS- UND -SPALTUNGSREAKTIONEN DES 1,1-DIMETHYLSTANNOLANS

DIETER HÄNSSGEN * und ERNST ODENHAUSEN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. Juni 1976)

Summary

1,1-Dimethylstannolane, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_4$ (I) reacts with $\text{R}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{R}$ by ring expansion to form the perhydro-1,2,3-thiazastannepine derivative $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_4(\text{R}-\text{N}=\text{S}-\text{N}-\text{R})$ ($\text{R} = p\text{-Tosyl}$). Ring cleavage of I with Br_2 or J_2 gives the ω -halogenoalkylhalogenostannanes $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{X})(\text{CH}_2)_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}$ or J), which yield the perhydro-1,2-azastannine $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_4(\text{t-Bu}-\text{N})$ (VI) with $\text{LiN}(\text{H})\text{t-Bu}$. VI reacts with $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ or $\text{Ph}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$ by 1,2-addition to form eight-membered cyclostannanes of formulae $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_4(\text{N}-\text{t-Bu})(\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R})$ ($\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{OMe}$) and $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_4(\text{N}-\text{t-Bu})(\text{Ph}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Ph})$, respectively. The properties of the new compounds are reported.

Zusammenfassung

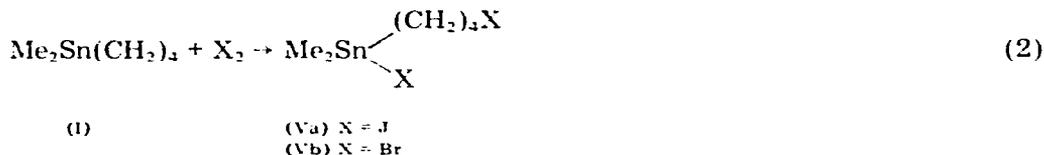
1,1-Dimethylstannolan, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_4$ (I) reagiert mit $\text{R}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{R}$ unter Ringerweiterung zum Perhydro-1,2,3-thiazastannepin-Derivat $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_4(\text{R}-\text{N}=\text{S}-\text{N}-\text{R})$ ($\text{R} = p\text{-Tosyl}$). Ringspaltung von I mit Br_2 oder J_2 liefert ω -Halogenalkyl-halogenstannane $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{X})(\text{CH}_2)_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}$ oder J), die mit $\text{LiN}(\text{H})\text{t-Bu}$ zum Perhydro-1,2-azastannin $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_4(\text{t-Bu}-\text{N})$ (VI) cyclisieren. Bei der Umsetzung von VI mit $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ oder $\text{Ph}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$ werden unter 1,2-dipolarer Addition achtgliedrige Cyclostannane der Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_4(\text{t-Bu}-\text{N})(\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R})$ ($\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{OMe}$) bzw. $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_4(\text{t-Bu}-\text{N})(\text{Ph}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Ph})$ gebildet. Die Eigenschaften der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

Einleitung

Während Zinntetraalkyle zu den am besten untersuchten kovalenten Zinn(IV)-Verbindungen gehören, ist das chemische Verhalten von Stannacycloalkanen

Reaktion des 1,1-Dimethylstannolans, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_4$ (I) mit Halogenen

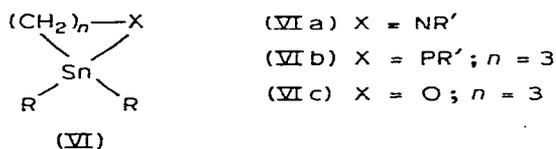
Während Zinntetraalkyle mit Jod in Benzol nicht reagieren (nicht einmal die ansonsten leicht spaltbare Bindung zwischen Zinn und Phenylgruppen wird angegriffen), entfärbt I unter gleichen Bedingungen eine Jodlösung spontan. Wir stellten fest, dass auch mit Jod im Überschuss nur eine äquimolare Menge I nach Gl. 2 unter einseitiger Ringöffnung reagiert.



Va ist eine farblose, im Vakuum unzersetzt destillierbare Flüssigkeit, die unter Argon im Dunkeln längere Zeit beständig ist. Die Reaktion von I mit Brom in Tetrachlormethan führt nur bei einer Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1 zu dem entsprechenden Brom-Derivat Vb, das in seinen Eigenschaften der Jodverbindung gleicht. Einwirkung von Brom im Überschuss liefert unter Spaltung weiterer Zinn-Kohlenstoffbindungen verschiedene Bromstannane, von denen das Me_2SnBr_2 identifiziert wurde. Mit Chlor ist keine Selektivität bezüglich der Spaltung bestimmter Zinn-Kohlenstoff-Funktionen von I zu beobachten: alle denkbaren Reaktionen konkurrieren miteinander und führen zu uneinheitlichen Stoffgemischen. Die Verbindungen Va und Vb werden erstmals charakterisiert; sie ergänzen die Reihe der bislang bekannten homologen Diäthyl-, -propyl- und -butyl-Derivate [3].

Reaktion von 4-Brombutyl-dimethylbromstannan, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{Br})(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ (Vb) mit Lithium-*t*-butylamid, $\text{LiN}(\text{H})\text{-}t\text{-Bu}$

Carbocyclische Monoaminostannane des Typs VIa sind im Gegensatz zu den homologen Phosphor- und Sauerstoffverbindungen VIb [8] und VIc [9] in der Literatur noch nicht beschrieben worden.



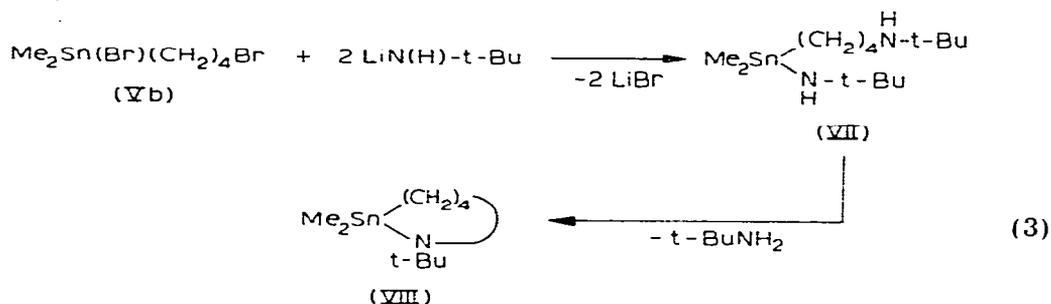
Wir fanden, dass die Synthese eines Aminostannans der Struktur VIa leicht gelingt, wenn Vb mit $\text{LiN}(\text{H})\text{-}t\text{-Bu}$ im Molverhältnis 1 : 2 zur Reaktion gebracht wird. Intermediär bildet sich zunächst das nicht isolierbare sek. ω -Aminoalkylaminostannan (VII), das schon bei Raumtemperatur durch intramolekulare Transaminierung zum 1-*t*-Butyl-2,2-dimethyl-perhydro-1,2-azastannin (VIII) cyclisiert (Ausb. 72%).

VIII ist eine farblose, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die im Vakuum unzersetzt destilliert. Zusammensetzung und Struktur folgen aus den Ergebnissen der Elementaranalyse, der kryoskopischen Molekülmassebestimmung (ber.276; gef.276) sowie den spektroskopischen Daten (Tab. 1).

TABELLE 1
IR-ABSORPTIONEN ^a, ¹H-NMR- ^b UND MS-DATEN ^c DER VERBINDUNGEN IV, Va, Vb UND VIII-X

Nr.	ν (Auswahl) (cm^{-1})	Phase	$\delta(\text{Sn}-\text{CH}_3)$ (Hz)	$J(\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H})$ ¹¹⁷ / ¹¹⁹ Sn (Hz)	$\delta(\text{X})$ (Hz)	Lösungs- mittel	Fragment (rel.Int.) / (m/e)
IV	510w, 550m, 770s, 870s, 1130s, 1275s	Nujol- susp.	-35	53	-144 (C ₆ H ₄ -CH ₃) -430 bis -466 (C ₆ H ₄)	CD ₂ Cl ₂	407 (M ⁺ - H ₃ C - C ₆ H ₄ - SO ₂ N) (14,6)
Va	520w, 540m, 755s, 810s, 1175m, 1195m	Film	-31	52/54,5		C ₆ D ₆	445 (M ⁺ - CH ₃) (13,2)
Vb	525m, 545s, 565m, 760s, 1220m, 1260m, 1270m	Film	-23	52/54		C ₆ D ₆	381 (M ⁺ - CH ₃) (77,4)
VIII	510m, 530s, 750s, 765s, 1200s	Film	-14	52/54,5	-68 (C(CH ₃) ₃)	C ₆ D ₆	277 (M ⁺) (70,6)
IX	530m, 765m, 790m, 1220s, 1600m, 1715s	Film	-15	51/54	-67 (C(CH ₃) ₃) -205/-208 (O-CH ₃) ^d	C ₆ D ₆	419 (M ⁺) (8,4)
X	505m, 520m, 535m, 690s, 755s, 1585s, 1620s	Nujol- susp.	+19/-35 ^e	52/54	-84 (C(CH ₃) ₃) -427 bis -381 (C ₆ H ₅)	CD ₂ Cl ₂	471 (M ⁺) (23,1)

^a Aufgenommen zwischen Kfz 5-Fenster. ^b Vermessen bei 60 MHz bei 37 °C gegen I. TMS. Negative Vorzeichen bedeuten niedrigere Feldstärke bezüglich des Standards. ^c 70 eV, Direktion; Temperatur der Ionenquelle 180 °C. ^d Zwei Signale, rel.Int. 1 : 1. ^e Bei -40 °C zwei Signale, rel.Int. 1 : 1. Die Fragmente sind für das Zinnisotop ¹¹⁹Sn angegeben.

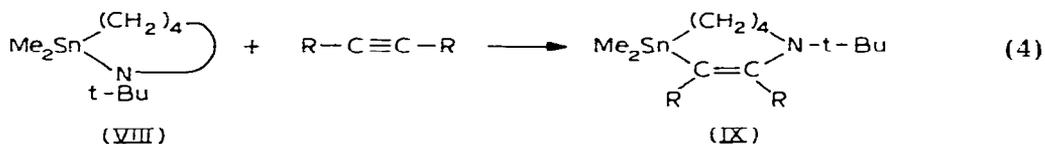


Versuche, die zu VIII homologen *N*-Methyl- oder *N*-Äthyl-Derivate aus Vb und LiN(H)Me bzw. LiN(H)Et herzustellen, verliefen unbefriedigend. Nach ¹H-NMR- und massenspektroskopischen Untersuchungen entstehen bei diesen Umsetzungen neben geringen Mengen der gewünschten Verbindungen hauptsächlich Distannazane. Der glatte Reaktionsverlauf nach Gl. 3 ist offenbar auf die Gegenwart der sterisch anspruchsvollen *t*-Butylgruppen zurückzuführen, die intermolekulare Reaktionen erschweren.

Reaktionen des Perhydro-1,2-azastannins (VIII) mit ungesättigten Verbindungen

Acyclische Aminostannane addieren sich vielfach glatt und exotherm an ungesättigte Systeme A = B, z.B. an Heterokumulene oder ungesättigte C—C-Verbindungen [10]. In entsprechenden Umsetzungen von VIII konnte gezeigt werden, dass die Verbindung sich teilweise ähnlich wie Aminostannane vom Typ R₃SnNR₂ verhält.

Reaktion mit Acetylendicarbonsäuredimethylester, MeO(O)C—C≡C—C(O)OMe.



(R = C(O)OMe)

Die Umsetzung gemäss Gl. 4 liefert in glatter Reaktion das thermostabile 1 : 1-Addukt IX. Die orange-gelbe Flüssigkeit ist unter Argon monatelang beständig; an teuchter Luft erfolgt nur langsame Hydrolyse. Ihre spektroskopischen Daten (Tab. 1) bestätigen sowohl qualitativ (IR-, MS) als auch quantitativ (¹H-NMR) die aus der Elementaranalyse ermittelte Zusammensetzung. Die kryoskopisch bestimmte Molekülmasse entspricht der monomeren Formeleinheit (ber. 417; gef. 401).

Reaktion mit N,N'-Diphenylcarbodiimid, Ph—N=C=N—Ph.

Beim Zusammengeben von äquimolaren Mengen VI und Ph—N=C=N—Ph in n-

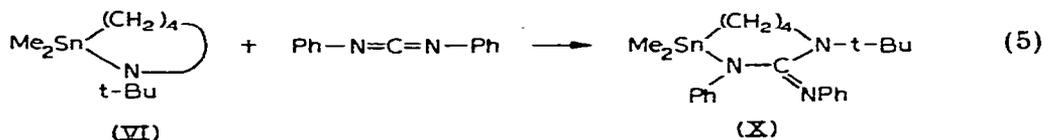


TABELLE 2
DARSTELLUNG UND ANALYSEN DER VERBINDUNGEN IV, Va, Vb UND VIII-X

Nr.	Zinnkomponente g (mmol)	Reaktionspartner H (mmol)	Reaktion °C (Stdn.)	Lösungsmittel	Ausbeute g (%)	Schmp./ Sdp. (°C/Torr)	Summenformel der Verbindung	Mol.- Masse ber. (gef.) ^a	Analysen gef. (ber.) C H N
IV	Me ₂ Sn(CH ₂) ₄ 0.6 (3.0)	<i>p</i> -Tosyl-N ₂ S 0.58 (1.6)	20 (1)	Et ₂ O/ CH ₂ Cl ₂	0.81 (88)	167--168- (Zers)	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ O ₄ S ₂ Sn	b	41.59 4.99 4.80 (41.75) (4.91) (4.87)
Va	Me ₂ Sn(CH ₂) ₄ 4.10 (20)	J ₂ 5.1 (20)	-10 (2)	CCl ₄	8.20 (91)	91--93/ 0.01	C ₆ H ₁₄ I ₂ Sn	458 (459)	15.74 3.07 (15.72) (3.06)
Vb	Me ₂ Sn(CH ₂) ₄ 4.10 (20)	Br ₂ 3.2 (20)	-10 (2)	CCl ₄	6.70 (91)	89--90/ 0.01	C ₆ H ₁₄ Br ₂ Sn	365 (367)	19.94 3.85 (19.76) (3.87)
VIII	Vb 8.0 (22)	LiN(H)H-Bu ^c -- (44)	-30 (2)	Et ₂ O/ n-Hexan	4.4 (72.5)	49--51/ 0.3	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ Sn	276 (276)	41.55 8.16 4.76 (43.52) (8.34) (5.08)
IX	VIII 2.5 (9)	(MeO) ₂ C ₂ C ₂ 1.3 (9)	20 (1)	C ₆ H ₆	3.3 (87)	124--125/ 0.3	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄ Sn	417 (401)	46.22 7.06 3.47 (45.96) (6.99) (3.55)
X	VIII 1.0 (3.6)	(Ph-N) ₂ C 0.7 (3.6)	20 (1)	n-Hexan	1.2 (73)	95	C ₂₃ H ₁₃ N ₃ Sn	470 (478)	59.14 7.14 8.97 (58.85) (7.07) (8.94)

^a Kryoskopisch in Benzol. ^b In den für kryoskopische Mol.-Massbestimmungen gebrauchlichen aprotonischen Lösungsmitteln nur unzureichend löslich. ^c Hergestellt durch Zusammengeben von äquimolaren Mengen *t*-BuNH₂ und *n*-BuLi.

Hexan entsteht nach Gl. 5 die Ringverbindung X, die nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Äther analysenrein in 73% iger Ausbeute anfällt. Die farblosen, hygroskopischen Kristalle schmelzen scharf und unzersetzt bei 95°C.

Die Interpretation des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bereitete zunächst Schwierigkeiten, da im Gegensatz zu den Ringverbindungen VIII und IX für die an Zinn gebundenen Methylprotonen anstelle eines scharfen Singulets ein breiter, diffuser Absorptionsbereich registriert wurde. Eine polymere Struktur, die als Erklärung für diesen Befund nahelag, konnte durch Molekülmassebestimmungen (ber. 470; gef. 478) sowie durch das Massenspektrum ausgeschlossen werden. Eine Signalverbreiterung durch Solvatationseffekte war ebenfalls unwahrscheinlich, da die Art des Lösungsmittels die Gestalt des Spektrums nur unwesentlich beeinflusste. Anhand eines Dreiding-Stereomodells von X angestellte Überlegungen führten dann zu dem Schluss, dass Konformationsänderungen für die Signalverbreiterung verantwortlich sind. Dies wurde überzeugend durch eine $^1\text{H-NMR}$ -Tieftemperaturmessung in CD_2Cl_2 bestätigt. Die bei -40°C "eingefrorene" Vorzugskonformation von X zeigt zwei scharfe Singulets (rel. Int. 1 : 1) für die an Zinn gebundenen Methylprotonen, die aus der unterschiedlichen chemischen Umgebung der Methylgruppen resultiert. Ungewöhnlich sind die extrem unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von $\delta_1 = -0.317$ und $\delta_2 = +0.583$ ppm. Über eingehende spektroskopische Untersuchungen der Ringsysteme IX und X werden wir an anderer Stelle noch ausführlich berichten.

Reaktionen mit weiteren Heterokumulenen. Die Umsetzung von VIII mit Heterokumulenen wie z.B. CO_2 , CS_2 , Ph-N=C=O oder Ph-N=C=S führt zu verschiedenen Stoffgemischen, deren Zusammensetzung z.Z. noch untersucht wird.

Aus den bislang vorliegenden präparativen Ergebnissen kann man schliessen, dass VIII mit bestimmten ungesättigten Systemen in der für offenkettige Amino-stannane charakteristischen Weise reagiert. Ob für das teilweise abweichende Verhalten neben sterischen Effekten noch thermodynamische Gründe verantwortlich sind, vermag noch nicht gesagt zu werden.

Experimentelles

Die Herstellung und Handhabung der hydrolyse- und luftempfindlichen Verbindungen erfolgte unter trockenem Argon.

Spektren. IR: Perkin-Elmer Typ 457; $^1\text{H-NMR}$: Varian A56/60; MS: A.E.I. MS9.

Ausgangsmaterialien. 1,1-Dimethylstannolan, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ [4]; *N,N'*-Bis(*p*-Tosyl)-schwefeldiimid, *p*-Tosyl-N=S=N-*p*-Tosyl [11]; *N,N'*-Diphenylcarbodiimid, Ph-N=C=N-Ph [12].

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Stannane IV, Va, Vb und VIII-X. Die Ausgangskomponenten werden unter den in Tab. 2 angegebenen Reaktionsbedingungen zur Reaktion gebracht. IV fällt analysenrein aus der Reaktionslösung aus. Zur Aufarbeitung der übrigen Verbindungen wird das Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur abgezogen; Va, Vb, VIII und IX werden durch fraktionierte Vakuumdestillation, X durch Umkristallisieren des Rückstandes aus wenig Diäthyläther isoliert.

Literatur

- 1 G. Grüttner, E. Krause und M. Wiernik, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 50 (1917) 1549.
- 2 C.W. Blewett, Dissertation, Cincinnati, Ohio, 1969.
- 3 P.A.T. Hoye und R.G. Hargreaves, DOS 2.144.261, 1972.
- 4 H. Zimmer, C.W. Blewett und A. Brakas, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 1615.
- 5 U. Kunze, E. Lindner und J.D. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 51.
- 6 H. Schmidhaur, L. Sechser und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 77.
- 7 D. Hänssgen und W. Roelle, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 269.
- 8 H. Weichmann und A. Tschach, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) 61.
- 9 B.R. Laliberte, W. Davidsohn und M.C. Henry, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 526.
- 10 K. Jones und M.F. Lappert, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 67.
- 11 S. Kresze und W. Wucherpfennig, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 1671.
- 12 R. Appel, R. Kleinstück und K.D. Ziehn, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 1335.