

## SYNTHESE VON SULFINSÄUREIMIDAMIDOSTANNANEN

DIETER HÄNSSGEN und REINHARD STEFFENS

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, D-5300 Bonn (B.R.D.)*

(Eingegangen den 23. April 1982)

### Summary

*N*-Lithiomethanesulfonicacidimide amides of the general composition  $\text{MeS}(\text{NR})\text{NRLi}$  (II) are prepared by addition of methyllithium to sulfur diimides  $\text{RN}=\text{S}=\text{NR}$  (I) ( $\text{R} = t\text{-Bu}$  or  $\text{SiMe}_3$ ). The corresponding reaction with  $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{SnMe}_3$  yields the *N*-lithio salt  $(\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}=\text{S}=\text{N})\text{Li}$  (III) and tetramethylstannane; addition compounds are not formed. Methatetical reactions of II with chlorostannanes,  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  or  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ , leads to the formation of the sulfonicacidimideamidostannanes  $\text{MeS}(\text{NR})\text{NRSnMe}_3$  (IV) and  $\text{MeS}(\text{NR})\text{-NRSnClMe}_2$  (Va), respectively.

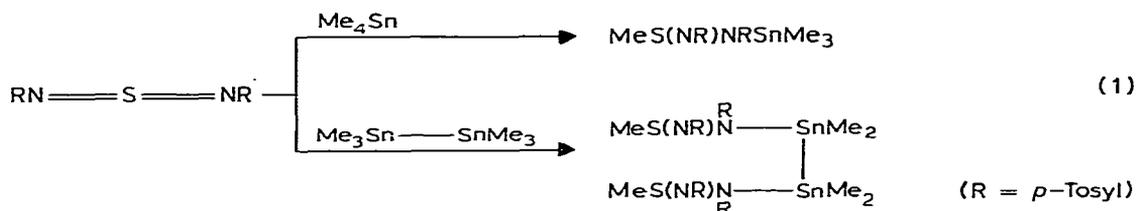
### Zusammenfassung

*N*-Lithio-methansulfinsäureimidamide der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MeS}(\text{NR})\text{NRLi}$  (II) wurden durch Addition von Lithiummethyl an Schwefeldiimide  $\text{RN}=\text{S}=\text{NR}$  (I) ( $\text{R} = t\text{-Bu}$  oder  $\text{Me}_3\text{Si}$ ) hergestellt. Die entsprechende Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{SnMe}_3$  liefert keine Additionsverbindungen, sondern unter Spaltung einer Zinn-Stickstoffbindung das Lithiumsalz  $(\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}=\text{S}=\text{N})\text{Li}$  (III) und Tetramethylstannan. Doppelte Umsetzung von II mit Chlorstannanen  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  oder  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  führt zur Bildung der Sulfinsäureimidamidostannane  $\text{MeS}(\text{NR})\text{NRSnMe}_3$  (IV) bzw.  $\text{MeS}(\text{NR})\text{NRSnClMe}_2$  (Va).

### Einleitung

Sulfinsäureimidamidostannane wurden erstmals durch Addition von Tetramethylstannan und Hexamethyldistannan an Di-*p*-tosylschwefeldiimid synthetisiert (Gl. 1) [1].

Für eine unter Spaltung der Zinn-Kohlenstoffbindung verlaufende 1,2-dipolare Addition ist die ausreichende Polarität des  $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Heterokumulensystems Voraussetzung, die nach unseren Untersuchungen lediglich im Falle



des Di-*p*-tosylschwefeldiimids gegeben ist. So sind Organylschwefeldiimide, z.B. Me-N=S=N-Me oder *t*-Bu-N=S=N-*t*-Bu wie auch die Elementorganylderivate Me<sub>3</sub>Si-N=S=N-SiMe<sub>3</sub> und Me<sub>3</sub>Sn-N=S=N-SnMe<sub>3</sub> gegenüber Tetraorganylstannanen vollkommen inert. Zur Herstellung von organyl- und elementorganyl-substituierten Sulfinsäureimidamidostannanen ist das Verfahren nach Gl. 1 daher untauglich. Als alternativer Reaktionsweg zur Herstellung solcher Verbindungen bot sich die Lithiumalkylierung von Schwefeldiimiden zu *N*-Lithiosulfinsäureimidamiden [2] und deren Kondensation mit Halogenstannanen an.



Um Möglichkeiten und Grenzen der Reaktionsführung nach Gl. 2a abzustecken sowie zur Charakterisierung der zu erwartenden, bislang noch nicht beschriebenen Lithiumsalze, wurde von uns zunächst die Lithiumalkylierung an unterschiedlich substituierten Schwefeldiimiden untersucht. Als Modellsubstanzen dienten in der Reihe der Schwefeldiimide *t*-Bu-N=S=N-*t*-Bu, *t*-Bu-N=S=N-SiMe<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>Si-N=S=N-SiMe<sub>3</sub> und Me<sub>3</sub>Sn-N=S=N-SnMe<sub>3</sub> und als Lithiumorganyl-Komponente das Lithiummethyl.

## Ergebnisse und Diskussion

### Reaktion von Lithiummethyl mit Schwefeldiimiden

Lithiummethyl reagiert in Ether gelösten Schwefeldiimiden Ia–Ic unter mässiger Wärmetönung. Nach Eindampfen der Reaktionslösung verbleiben kristalline Rückstände, durch deren Vakuumdestillation die *N*-Lithiomethansulfinsäureimidamide IIa–IIc analysenrein erhalten werden (Tab. 2).



(a, R = R' = *t*-Bu ; b, R = *t*-Bu, R' = SiMe<sub>3</sub>; c, R = R' = SiMe<sub>3</sub>)

IIa–IIc fallen in Form farbloser bis blassgelber Öle an, die nach einigen Stunden kristallin erstarren. Ihre für *N*-Lithiumverbindungen vergleichsweise hohe Flüchtigkeit wie auch die ausgezeichnete Löslichkeit in polaren und unpolaren Lösungsmitteln, z.B. in Dichlormethan, Ether, Benzol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, weisen auf weitgehende Kovalenz der *N*-Lithiumbindung hin.

TABELLE 1

## SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN II BIS Va

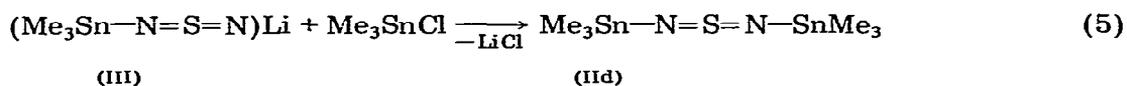
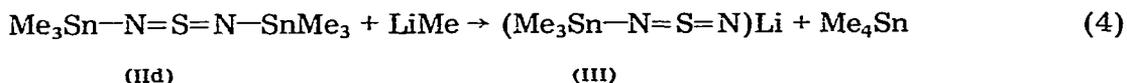
Verbind- dung	NMR		N, N'		$J(^1\text{HC}^{117/119}\text{Sn})$ (Hz)	$\delta(^{119}\text{Sn})^b$ (ppm)	MS <sup>c</sup> $M^+-\text{CH}_3$ m/e (% rel. Int.)	IR <sup>d</sup> ( $\bar{\nu}$ in Auswahl) ( $\text{cm}^{-1}$ )
	$\delta(^1\text{H})^a$ (ppm)	C-CH <sub>3</sub>	S-CH <sub>3</sub>	SI-CH <sub>3</sub>				
IIa	(18 H) 1.23(s)	(3 H) 2.53(s)	—	—	—	—	—	1225m, 1200s, 1185s, 1020m, 1000m, 960m, 920s, 825s, 750m.
IIb	(9 H) 1.21(s)	(3 H) 2.52(s)	(9 H) 0.025(s)	—	—	—	—	1240s, 1080s, 850s, 830vs, 745m, 670m.
IIc	—	(3 H) 2.53(s)	(18 H) 0.067(s)	—	—	—	—	1240s, 830vs, 765s, 740s, 670s, 540s.
III	—	—	—	(9 H) 0.380(s)	55/57	—	—	1205s, 1010s, 765s, 655m, 535s, 515w.
IVa	(18 H) 0.850(s)	(3 H) 2.53(s)	—	(9 H) 0.367(s)	54/57	-46.4(s)	339(50.7)	2950s, 2900s, 2860s, 1350s, 1185s, 630m, 495m.
IVb	(9 H) 1.23(s)	(3 H) 2.25(s)	(9 H) 0.075(s)	(9 H) 0.375(s)	54/57	-22.9(s)	354(53.3)	2950vs, 2900vs, 1360s, 1240vs, 1195vs, 535vs, 500vs.
IVc	—	(3 H) 2.17(s)	(18 H) 0.100(s)	(9 H) 0.333(s)	55/58	-5.88(s)	371(100)	1250s, 1080s, 960s, 835vs, 535m, 505w.
Va	(18 H) 1.28(s)	(3 H) 2.45(s)	—	(6 H) 0.900(s)	73/75	—	359(15.7)	1190vs, 980vs, 845s, 770s, 720s, 550m, 515m.

<sup>a</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegen int. TMS. <sup>b</sup> In  $\text{C}_6\text{D}_6$  gegen  $\text{Me}_4\text{Sn}$ . <sup>c</sup> Fragmente der höchsten beobachtbaren Massenzahlen, angegeben für das Nuklid  $^{120}\text{Sn}$ . <sup>d</sup> Aufgenommen zwischen KRS-5-Fenster; IIa-IIc, III und Va in Nujol-Suspension, IVa-IVc als Film.

Nach den Ergebnissen der Kryoskopie sind IIa—IIc assoziiert. In Benzol findet man Molekülmassen, die dem 2.5- bis 3-fachen der monomeren Formel-einheit entsprechen (Tab. 2). Über die Konstitution in der Gasphase können keine Aussagen gemacht werden, da unter den Bedingungen der Massenspektroskopie (Elektronenstossmethode) als Folge von Zersetzungserscheinungen nur rearrangement peaks registriert werden.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IIa und IIc zeigen nur ein Signal für die an Stickstoff gebundenen *t*-Butyl- bzw. Trimethylsilyl-Protonen (Tab. 1), so dass ihre Konstitution zweckmässig durch eine die Bindungsäquivalenz der *N*-Atome symbolisierende Formel II beschrieben werden sollte. Auffallendes Merkmal aller Spektren ist ferner die durch Austauschphänomene bedingte grosse Signalfbreite der an Schwefel gebundenen Methylprotonen. Die Beweglichkeit der *S*-Methylprotonen zeigt sich u.a. auch bei den Umsetzungen von IIa—IIc mit Lithiummethyl, die unter Deprotonierung der *S*-Methylgruppe und Methanabspaltung Dilithiumaddukte ergeben\*.

Einen andersartigen Verlauf nimmt die Reaktion von Lithiummethyl mit  $\text{Me}_3\text{Sn-N=S=N-SnMe}_3$  (IIId). Unter Spaltung einer Zinn-Stickstoff-Funktion und Methylierung der  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppe entstehen Tetramethylstannan und das *N*-Lithio-*N'*-trimethylstannylschwefeldiimid (III).



Verbindung III bildet blassgelbe Kristalle von typischem Salzcharakter: sie ist unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln und zersetzt sich bei Temperaturen  $> 180^\circ\text{C}$  ohne zu schmelzen. Für die vorgeschlagene Konstitution spricht die Umsetzung mit Chlortrimethylstannan nach Gl. 5, die in 88%iger Ausbeute das Stannylschwefeldiimid IIId liefert.

#### *Reaktion von N-Lithiomethansulfinsäureimidamiden (IIa—IIc) mit Chlorstannanen*

Chlortrimethylstannan reagiert mit IIa—IIc bereits bei Raumtemperatur exotherm zu den Methansulfinsäureimidamidostannanen (IVa—IVc), die nach Vakuumdestillation des Reaktionsgemisches als farblose, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln gut lösliche Flüssigkeiten erhalten werden. Dichlordimethylstannan verhält sich nur monofunktionell und bildet mit IIa das kristalline, ebenfalls gut lösliche Chlorstannan-Derivat (Va).

Kryoskopische Molmassebestimmungen (Tab. 2) und die Ergebnisse der Massenspektroskopie (Tab. 1) belegen, dass IVa—IVc sowohl in Lösung als auch in der Gasphase ohne Ausnahme monomer vorliegen. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spek-

\* D. Hänssgen und R. Steffens, in Vorbereitung.



TABELLE 2  
ANALYSEN, AUSBEUTEN UND EIGENSCHAFTEN DER VERBINDUNGEN II BIS Va

Verbin- dung	Summenformel	Molmasse <sup>d</sup> Gef. (ber.)	Analysen (Gef. (ber.)) (%)			Ausbeute (%)	Schmelz- punkt (°C)	Siede- punkt (°C/mbaar)
			C	H	N			
IIa	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> LiN <sub>2</sub> S	479.2 (196.3)	55.09 (55.07)	10.70 (10.78)	14.38 (14.27)	76.5	76-80	110/0.1
IIb	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> LiN <sub>2</sub> SSi	724.0 (212.4)	45.26 (45.20)	9.93 (9.88)	12.96 (13.18)	61.0	48-54	108/0.1
IIc	C <sub>7</sub> H <sub>21</sub> LiN <sub>2</sub> SSi <sub>2</sub>	589.0 (228.4)	37.04 (36.81)	9.23 (9.27)	12.23 (12.26)	96.0	75-78	107/0.2
III	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> LiN <sub>2</sub> SSn	—	15.52 (15.60)	3.85 (3.90)	13.07 (12.14)	74.5	180-185 (Zers.)	—
IVa	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> SSn	345.1 (353.1)	40.52 (40.82)	8.49 (8.56)	7.85 (7.93)	85.5	—	75/0.01
IVb	C <sub>11</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> SSiSn	362.5 (369.1)	35.66 (35.76)	8.20 (8.12)	7.65 (7.58)	80.0	—	67/0.05
IVc	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> SSi <sub>2</sub> Sn	384.3 (385.3)	31.22 (31.17)	7.67 (7.85)	7.31 (7.27)	88.5	—	68/0.02
Va	C <sub>11</sub> H <sub>27</sub> ClN <sub>2</sub> SSn	458.0 (373.2)	35.18 (35.37)	7.16 (7.23)	Cl 9.44 (9.51)	72.0	54	104/0.01

<sup>d</sup> Kryoskopisch in Benzol.

gen nahe, dass höher koordinierte Zinn-Spezies im Verlaufe von Redistributionsreaktionen nicht nur in Form von "Stosspaaren" existent sind, sondern als echte Zwischenprodukte eine gewisse Lebensdauer besitzen [6–8].

## Experimentelles

*Analytische und spektroskopische Untersuchungen.* Mikroelementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn. Molmassen: Kryoskopisch mit einem Gerät der Fa. Normag, Hofheim/Taunus. IR-Spektren: Perkin–Elmer, Typ 457. NMR-Spektren:  $^1\text{H}$ : Varian EM 360 und EM 390;  $^{119}\text{Sn}$ : Varian FT 80–A. Massenspektren: GC-MS-Einheit Typ 9000 S, LKB.

*Allgemeine Arbeitsbedingungen.* Alle Operationen wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Argon ausgeführt; Reinigung und Trocknung der eingesetzten Lösungsmittel erfolgten nach bekannten Verfahren.

*Ausgangssubstanzen.* Lithiummethyl, Chlortrimethylstannan und Dichlordimethylstannan waren Handelsprodukte. Die eingesetzten Schwefeldiimide wurden in Anlehnung an literaturbekannte Verfahren hergestellt:  $t\text{-Bu-N=S=N-t-Bu}$  [9],  $t\text{-Bu-N=S=N-SiMe}_3$  [10],  $\text{Me}_3\text{Si-N=S=N-SiMe}_3$  [10],  $\text{Me}_3\text{Sn-N=S=N-SnMe}_3$  [11].

### *Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der N-Lithio-methansulfinsäureimidamide IIa–IIc*

20 mmol der Schwefeldiimid-Komponente werden in 40 ml Ether gelöst, auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt und 20 mmol Lithiummethyl (1.6 molare Lösung in Ether) unter Rühren zugetropft. Man lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt noch eine Stunde. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgedampft und der verbleibende Rückstand fraktionierend destilliert. Siedepunkte und Ausbeuten s. Tab. 2.

### *Reaktion von $\text{Me}_3\text{Sn-N=S=N-SnMe}_3$ (IIc) mit Lithiummethyl*

20 mmol IIc und 20 mmol Lithiummethyl werden wie zuvor beschrieben zur Reaktion gebracht, wobei  $(\text{Me}_3\text{Sn-N=S=N})\text{Li}$  (III) analysenrein ausfällt. Fraktionierte Destillation der Reaktionslösung ergibt 1.46 g (41% d.Th.)  $\text{Me}_4\text{Sn}$ .

### *Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Methansulfinsäureimidamidostannane IVa–IVc und Va*

20 mmol der N-Lithioverbindungen IIa–IIc werden in 40 ml Ether gelöst und 20 mmol der Zinnkomponente in 40 ml Ether gelöst bei Raumtemperatur unter Rühren zugetropft. Nach einer Stunde wird vom ausgefallenen  $\text{LiCl}$  abdekantiert und die Reaktionslösung fraktionierend destilliert. Siedepunkte und Ausbeuten s. Tab. 2.

## Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Sachbeihilfe.

## Literatur

- 1 D. Hänssgen und W. Roelle, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 269.
- 2 O.J. Scherer und R. Schmitt, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P11.
- 3 G.P. van der Kelen, *Nature (London)*, 193 (1962) 1069.
- 4 N.A. Matwiyoff und R.S. Drago, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 337.
- 5 H. Schmidbaur und I. Ruidisch, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 599.
- 6 A.G. Davies, P.G. Harrison, J.D. Kennedy, R.J. Puddephatt, T.N. Mitchell und W. Mc Farlane, *J. Chem. Soc.*, 1969 (A), 1136.
- 7 J.D. Kennedy, *J. Mol. Struct.*, 31 (1976) 207.
- 8 E.V. van den Berghe und G.P. van der Kelen, *J. Mol. Struct.*, 20 (1974) 147.
- 9 D.H. Clemens, A.J. Bell und J.L. O'Brien, *Tetrahedron Letters*, 20 (1965) 1487.
- 10 I. Ruppert, V. Bastian und R. Appel, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2329.
- 11 D. Hänssgen und W. Roelle, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) C14.