

CYCLISCHE DIAZASTANNYLENE

XVII *. ZUR UMSETZUNG EINES 1,3-DIAZA-2-SILA-4 λ^2 -STANNETIDINS MIT CYCLISCHEN DIENEN **

M. VEITH* und F. TÖLLNER

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Pockelsstrasse 4, D-3300
 Braunschweig (B.R.D.)*

(Eingegangen den 12. November 1982)

Summary

1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 λ^2 -diazasilastannetidine (I) adds cyclopentadiene across one of the tin–nitrogen bonds forming compound III in which the tin atom attains noble gas electron configuration. While one of the nitrogen atoms acts as an acceptor for the proton, the cyclopentadienyl is coordinated to the electrophilic tin center. As shown by temperature dependent ^1H NMR techniques III has fluctuating properties in solution. When 2 moles of cyclopentadiene are allowed to react with I dicyclopentadienyltin(II) (IV) can be synthesized in high purity besides dimethylbis(*t*-butylamino)silane (II). IV also results together with II and the dimeric tin-di-*t*-butoxide (V), when III is treated with *t*-butyl alcohol. Substitution of the hydrogen atom in III can not be achieved with methylolithium: in this case III decomposes to I, lithium cyclopentadienide and methane. I oxidizes 1,3-cyclohexadiene quantitatively to benzene at 80°C: the other products in this reaction are found to be β -Sn and the diamine II. This redox reaction is remarkable in a double sense: first of all it may be a convenient route for aromatization and secondly it is the first example of I acting as an oxidant.

Zusammenfassung

1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 λ^2 -diazasilastannetidin (I) addiert an einer der beiden Zinn–Stickstoffbindungen Cyclopentadien und bildet die Verbindung III, in der das Zinnatom Edelgaskonfiguration erreicht. Während das Stickstoffatom als Akzeptor für ein Proton fungiert, ist der Cyclopentadienylrest am elektrophilen Zinnatom gebunden. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von III in Lösung weisen auf Fluktuation von Liganden um das Zinnatom hin. Bei einem Molverhältnis von 2/1 zwischen Cyclopentadien und I erhält man reines Dicyclopentadienylzinn(II)

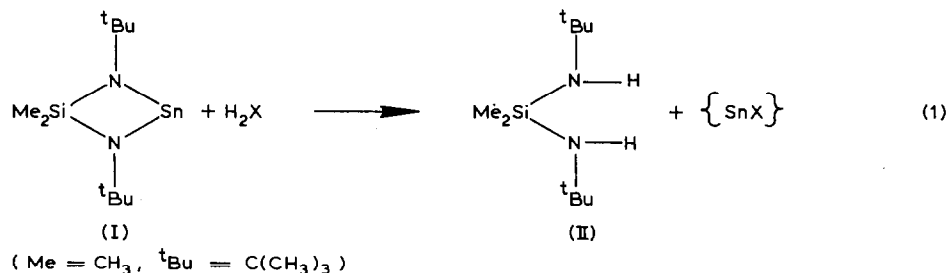
* Für XVI. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Herrn Prof. U. Wannagat zum 60. Geburtstag gewidmet.

(IV) neben Dimethyl(bis-*t*-butylamino)silan (II). IV entsteht auch neben II und dimerem Zinndi-*t*-butoxid (V) bei der Umsetzung von III mit *t*-Butylalkohol. Eine Substitution des an das Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms in III mit Hilfe von Lithiummethyl ist nicht möglich: in diesem Fall zerfällt III in I, Cyclopentadienyllithium und Methan. I oxidiert bei 80°C 1,3-Cyclohexadien quantitativ zu Benzol: als weitere Produkte findet man in dieser Reaktion β -Sn und das Bisaminosilan II. Diese Redoxreaktion ist in zweierlei Hinsicht bemerkenswert: zum einen stellt sie eine einfache Methode zur Aromatisierung dar und zum anderen ist sie das erste Beispiel einer Umsetzung, in der I als Oxidationsmittel fungiert.

Einleitung

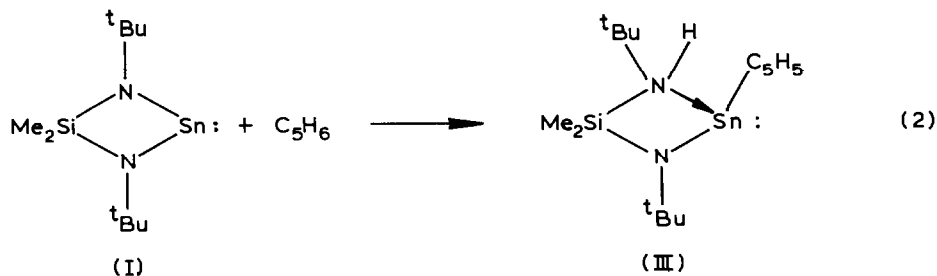
Das cyclische Bisaminostannylen I reagiert nach der allgemeinen Gleichung 1 mit Wasserstoffverbindungen H_2X unter Übertragung der Wasserstoffatome auf die Stickstoffatome und Abspaltung von zumeist instabilem $\{SnX\}$, das sich durch Folgereaktionen koordinativ absättigt [2].



Wie wir fanden, kann es sich bei X um ein Sauerstoffatom oder um eine Aminogruppe N-R handeln [3,4]. Es interessierte uns nun, ob sich dieses Reaktionsprinzip auch auf Wasserstoffverbindungen anderer Hauptgruppenelemente übertragen lässt und insbesondere auf reaktive Kohlenwasserstoffe. Wegen der bekannten π -Donoreigenschaften von konjugierten Dienen schienen uns insbesondere Cyclopentadien und 1,3-Cyclohexadien als Reaktionspartner von I geeignet.

Zur Reaktion des Stannylens I mit Cyclopentadien und 1,3-Cyclohexadien

Cyclopentadien reagiert schon bei -60°C mit äquimolaren Mengen der Ringverbindung I quantitativ unter Bildung der neuen Verbindung III gemäss Gleichung 2.

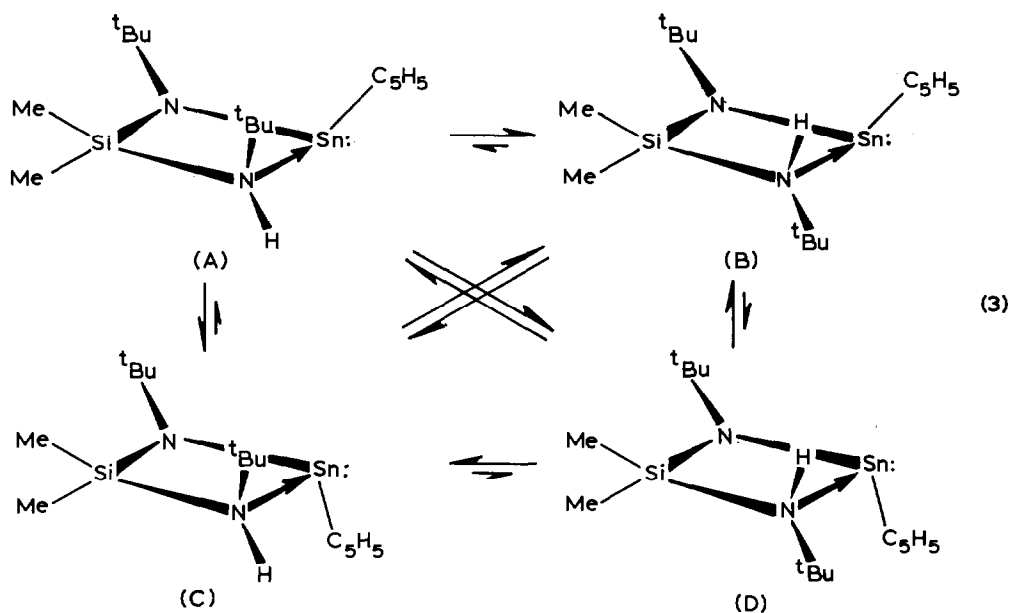


Die Zusammensetzung von III ergibt sich aus Elementaranalyse und der Molmassenbestimmung in Benzol. Im IR-Spektrum dieser bei Raumtemperatur thermolabilen Verbindung erscheint bei 3270 cm^{-1} eine für N–H Valenzschwingungen charakteristische scharfe Bande, die den während der Reaktion erfolgten Austausch eines Protons vom Cyclopentadien auf ein Stickstoffatom von I eindeutig belegt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von III bei Raumtemperatur findet man zwei Signale für die *t*-Butylgruppen, ein Signal für die Methylgruppen am Siliciumatom und ein einziges scharfes Signal für den Cyclopentadienylrest bei δ 6.30 ppm in Benzol als Lösungsmittel. Die Lage und Gestalt letzterer Resonanzlinie legt nahe, dass der C_5H_5 -Rest pseudo- π (pentahapto) an das Zinnatom gebunden ist wie im Dicyclopentadienylzinn(II) (δ 5.89 ppm) [5] oder im $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{SnCl}$ (δ 6.05 ppm in THF) [6]. Die verschiedenen Resonanzsignale für die *t*-Butylgruppen erklären sich aus den unterschiedlichen Koordinationen bzw. Hybridisierungen der Stickstoffatome. Die cyclische Struktur der Verbindung III, die damit auch die dreifache Koordination am zweiwertigen Zinnatom bedingt, lässt sich unmittelbar aus der Frequenzlage der N–H-Valenzschwingung ablesen, die typisch für vierfach koordinierte Stickstoffatome vergleichbarer Bindungsart ist [7]. Da für die Umgebung des Stickstoffatoms nur eine trigonal pyramidale Anordnung in Frage kommt (vergl. [8]), leitet sich die Molekülstruktur von III von einem Aza-sila-azonia-stanna-Vierring ab, an den über das Zinnatom in etwa paralleler Ausrichtung zum Ring die planare Cyclopentadienylgruppe gebunden ist.

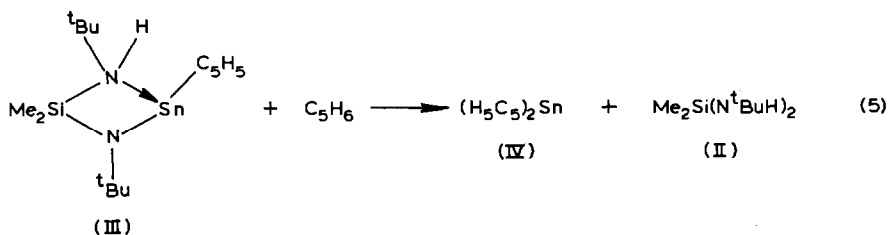
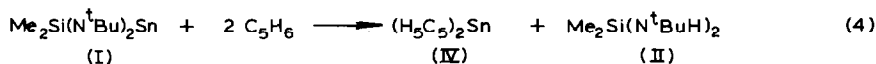
An die spezielle Struktur von III ist jedoch ein wichtiges Phänomen geknüpft: da sowohl das Stickstoffatom als auch das Zinnatom asymmetrisch koordiniert ist, stellt es jeweils ein Chiralitätszentrum dar, was Anlass zur Bildung von 4 Isomeren von III geben sollte. Bei Raumtemperatur ist hierfür laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Anhaltspunkt zu finden, betrachtet man vor allem die Gleichwertigkeit der Methylgruppen am Siliciumatom. Kühlt man jedoch in Toluol gelöstes III ab, so spalten nach Durchlauf eines Koaleszenzpunktes bei -30°C , die Dimethylsilylgruppen in mehrere Signale auf, die bei -60°C zu einem Dublett entarten. Gleichzeitig wird das bei niederem δ -Wert aufgefundene Resonanzsignal der *t*-Butylgruppe charakteristisch breiter (vergl. Exp. Teil!).

In Anlehnung an Verhältnisse bei anderen vergleichbaren Ringsystemen mit Lewis-Säure-Base-Bindung [9,10] könnte man den Befund mit folgendem Modell beschreiben: Bei Temperaturen oberhalb -30°C befinden sich die vier isomeren Formen von III (A, B, C und D in Gleichung 3) in einem dynamischen Gleichgewicht, das über Öffnung der koordinativen Stickstoff–Zinn-Bindung, Inversion des nun dreibindigen Stickstoffatoms und wieder Bindungsschließung abläuft.

Unterhalb der Koaleszenztemperatur weisen die verschiedenen Dimethylsilylsignale auf mehrere Isomere hin. Auf Grund sterischer Effekte (Wechselwirkung des C_5H_5 -Restes mit der *t*-Butylgruppe des quaternären Stickstoffatoms) erscheinen die Isomeren B und C, wie in Gleichung 3 angedeutet, besonders wahrscheinlich, was sich in einem Pseudodublett bei -60°C niederschlagen könnte (man erwartet wegen der diastereotopen Methylgruppen am Siliciumatom insgesamt vier Signale für B und C). Das Singulett der Dimethylsilylgruppe lässt sich bei Raumtemperatur durch eine alternative Inversion am Element Zinn nicht erklären, da die Dimethylsilylgruppen auch dann noch chemisch nicht äquivalent sein sollten. Ändert man das Molverhältnis von I zu Cyclopentadien bzw. setzt III mit einem weiteren Äquivalent Cyclopentadien um, so erfolgt eine vollständige Abtrennung des Zinnatoms aus dem

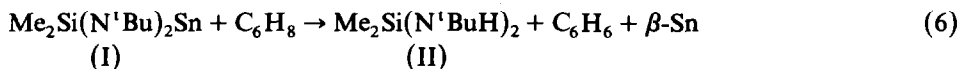


Ringsystem I in Form des Dicyclopentadienylzinn(II) (Gleichungen 4 und 5).



Das Dicyclopentadienylzinn(II) lässt sich auf diese Weise einfach und in hohen Ausbeuten darstellen. Es wird über physikalische und spektroskopische Referenzdaten charakterisiert [5]. Mittels der Reaktionen 4 und 5 gelingt es also ausgehend von cyclischen Bisaminostannylene, Zinn-Kohlenstoffbindungen zu knüpfen, ohne z.B. über den Umweg von Organometallverbindungen zu gehen.

Um den Anwendungsbereich dieser Synthesen zu prüfen, haben wir I mit 1,3-Cyclohexadien umgesetzt. Im Unterschied zu den Umsetzungen 2 bzw. 4 tritt erst ab 70°C Reaktion ein, die zu den in Gleichung 6 aufgeführten Produkten führt.

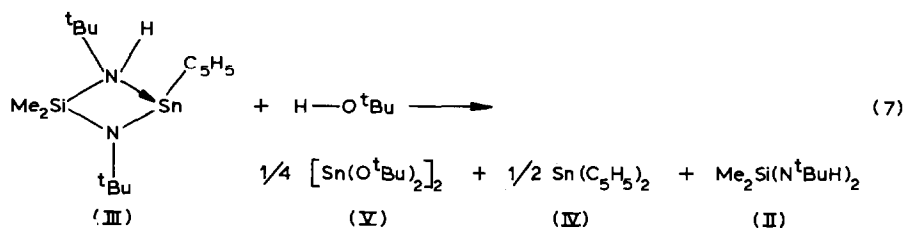


Neben dem erwarteten Bisaminosilan II können keine organischen Verbindungen des zweiwertigen Zinns isoliert werden. Überraschenderweise ist Zinn(II) zu Zinn(0) reduziert worden, während gleichzeitig das Cyclohexadien zu Benzol oxidiert wurde. Als einen möglichen Reaktionsweg kann man sich die zwischenzeitliche Bildung

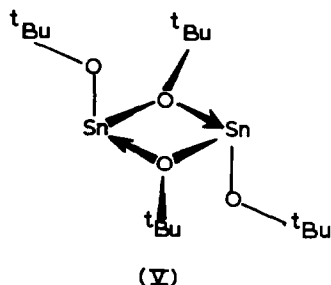
einer Organozinnverbindung vorstellen, die unter den Versuchsbedingungen aber sofort in Zinn und Benzol zerfällt. Das ausgefallene Zinn wird über Pulveraufnahmen röntgenographisch als β -Modifikation identifiziert [11].

Reaktionen der Ringverbindung III

Neben Cyclopentadienylzinn(II)halogeniden [6] und III gibt es nur wenige Verbindungen des zweiwertigen Zinns ähnlicher Konstitution, die neben der Cyclopentadienylgruppe noch einen andersartigen Liganden besitzen. Versuche zur Darstellung solcher Systeme führen meist zu Symmetrisierungsreaktionen [8]. Es verwundert daher auch nicht, dass es nach Gleichung 7 nicht gelingt die Stickstoffliganden in III durch *t*-Butanolat zu ersetzen.

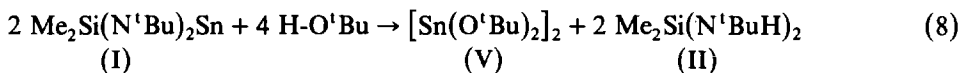


Anstatt der erwarteten Zinn-Verbindung mit einer Cyclopentadienyl- und *t*-Butoxigruppe entstehen im gleichen Molverhältnis Dicyclopentadienylzinn(II) und Zinndi-*t*-butoxid (V) sowie das Amin II. V ist nach Molmassenbestimmung in Benzol dimer, nach ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur wird nur ein einziges Signal für die *t*-Butylgruppen beobachtet. Eine kürzlich durchgeführte Röntgenstrukturbestimmung an V ergibt, stark vereinfacht, folgende Bindungsbeschreibung [12]:

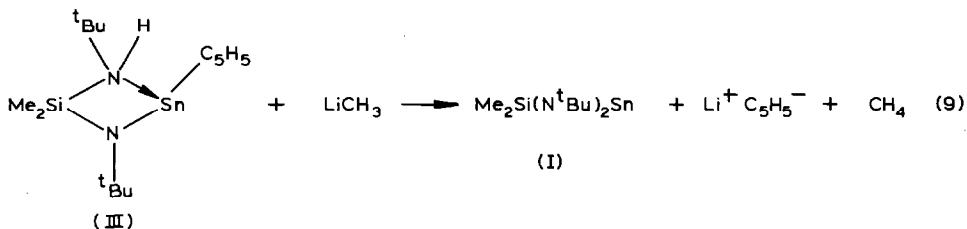


Zwei Zinn-di-*t*-butoxid-Moleküle treten über koordinative Bindungen zu einem Sn_2O_2 -Vierring zusammen. Die dritte Koordinationsstelle am Zinnatom wird von einer zum Ring senkrecht stehenden *t*-Butoxigruppe eingenommen. Da bei Raumtemperatur nur ein ^1H -Resonanzsignal beobachtet wird, findet in V offenbar ein rascher Austausch der Liganden zwischen den axialen und äquatorialen Positionen statt. Durch Temperaturniedrigung lassen sich diese dynamischen Bindungsverteilungen anhalten: unterhalb -23°C findet man in Toluol- d_8 das der statischen Struktur von V gemäße ^1H -NMR-Spektrum mit zwei Resonanzsignalen im Integrationsverhältnis 1/1 [13]. Wie das Massenspektrum von V und der niedere Sublimationspunkt anzeigen, ist V in der Gasphase monomer. V lässt sich auch ohne

den Umweg über die Verbindung III (Gleichung 7) durch direkte Reaktion von I mit zwei Äquivalenten *t*-Butylalkohol in hohen Ausbeuten darstellen (Gleichung 8).



Das an das Stickstoffatom gebundene Wasserstoffatom in III lässt sich nicht durch ein Lithiumatom ersetzen, ohne dass die dann entstehende Verbindung zerfällt; in Gleichung 9 sind die experimentellen Befunde zusammengefasst.



I und Cyclopentadienyllithium entstehen nahezu quantitativ.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. ^1H -NMR-Spektren erhielten wir auf einem Hitachi Perkin-Elmer R-24 bzw. einem Bruker HFX-90 MHz-Gerät: die angegebenen Zahlenwerte (δ) in ppm gegenüber internem Tetramethylsilan sind von Integrationswerten in Klammern begleitet. Massenspektren erhielten wir auf einem MAT CH-7-Gerät der GBF Stöckheim. Die C, H, N-Analysen wurden von der Firma O. Beller, Göttingen, durchgeführt; die Bestimmung des Sn-Gehaltes erfolgte titrimetrisch.

1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-4-cyclopentadienyl-1,2,3,4 λ^2 -azasilazoniastannatetid (III)

1 ml (12.2 mmol) Cyclopentadien werden in 10 ml Pentan gelöst und bei -60°C 3.1 ml (12.2 mmol) 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 λ^2 -diazasilastannatetid (I) [14] zugetropft. Beim Abziehen des Lösungsmittels fällt aus der hellgelben Lösung ein kristalliner Feststoff aus. Nach Abpipettieren der Lösung und Waschen mit auf -78°C gekühltem Pentan erhält man 3.5 g (74%) farbloser Kristalle von III, die bei $30\text{--}35^\circ\text{C}$ schmelzen. Anal. von III. Gef.: C, 46.19; H, 8.64; N, 7.80; Sn, 29.96; Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 381.4. $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{SiSn}$ (385.20) ber.: C, 46.77; H, 7.85; N, 7.27; Sn, 30.81%.

^1H -NMR in Toluol- d_8 : bei 20°C : Singulets bei 0.22(6.0), 1.01(9.0), 1.25(9.0), 6.35(5.0); bei -30°C : (Koaleszenz): 0.20(6.0), 0.95(9.0), 1.26(9.0); bei -40°C : 0.15, 0.20, 0.22(*), 0.94(9.0), 1.26(9.0); bei -50°C : 0.13, 0.21, 0.22(*), 0.91(9.0), 1.26(9.0); bei -60°C : 0.13(3.0), 0.22(3.0), 0.89(9.0), 1.26(9.0); bei 20°C in Benzol: 0.23(6.0), 0.99(9.0), 1.26(9.0), 6.30(5.0). (*) schlecht aufgelöst, nicht integrierbar.

Umsetzung von III mit Cyclopentadien

0.5 ml (6.1 mmol) Cyclopentadien werden in 5 ml Pentan bei -60°C mit 2.35 g

(6.1 mmol) III versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur werden Pentan und 1.18 g (97%) Bis(*t*-butylamino)dimethylsilan (II) in Kühlfallen kondensiert. Als Rückstand verbleiben 1.42 g (93%) Dicyclopentadienylzinn(II), das über IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identifiziert wird [5].

Umsetzung von I mit 2 Äquivalenten Cyclopentadien

Auf 0.5 ml (6.1 mmol) Cyclopentadien in 5 ml Pentan werden bei -60°C 0.78 ml (3.05 mmol) I getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und vorsichtigem Abziehen von Pentan erhält man in einer auf -40°C gekühlten Kühlfalle 0.60 g (98%) II, während 0.75 g (98%) Dicyclopentadienylzinn(II) als Rückstand verbleiben (Charakterisierung wie vorstehend).

Umsetzung von I mit 1,3-Cyclohexadien

2 ml (20.9 mmol) 1,3-Cyclohexadien und 5.4 ml (20.9 mmol) I werden 20 h auf 90°C erhitzt. Es wird vom ausgefallenen Zinn abfiltriert und fraktioniert destilliert: bei $80^\circ\text{C}/760$ Torr kondensieren 1.5 ml (79%) Benzol und bei $47-50^\circ\text{C}/3$ Torr 2.1 ml (67%) des Amins II; beide Verbindungen werden weiterhin über IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren charakterisiert. Das abgetrennte Zinnpulver wird mit Diethylether gewaschen und über eine Guinier-Pulver-Aufnahme röntgenographisch (Cu-K_{α_1} -Strahlung, Si-Eichung) als tetragonale β -Modifikation erkannt [11].

*Umsetzung von III mit *t*-Butylalkohol*

Zu 1.0 g (2.6 mmol) III in 5 ml Pentan werden 0.25 ml (2.6 mmol) *t*-Butylalkohol zugetropft. Die anfangs gelbe Farbe der Lösung verschwindet spontan. Nach 30 minütigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel vorsichtig abgezogen. Zur Charakterisierung der erhaltenen Produkte wird ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Benzol aufgenommen: δ 0.15(6.0); 1.17(18.0) (Signale des Amins II), 1.42(18.0) (Zinndi-*t*-butoxid, V), 6.05(10.0) (Dicyclopentadienylzinn(II)). Bei $60^\circ\text{C}/0.001$ Torr lassen sich über Sublimation 0.31 g (90%) V aus dem Produktgemenge abtrennen. V schmilzt bei $73-75^\circ\text{C}$ (zur Charakterisierung siehe folgende Vorschrift).

*Zinndi-*t*-butoxid (V)*

Zu 1.0 ml (3.9 mmol) I in 3 ml Benzol werden bei Raumtemperatur 0.75 ml (7.8 mmol) *t*-Butylalkohol zugetropft. In einer schwach exothermen Reaktion tritt sofortige Entfärbung der Reaktionslösung ein. Nach 30 minütigem Rühren wird das Lösungsmittel zusammen mit flüchtigem II im Vakuum abgezogen und der verbleibende weisse Rückstand zur Reinigung bei $60^\circ\text{C}/0.001$ Torr sublimiert. Ausbeute an farblosem kristallinem V: 0.86 g (86%) mit Fp: $73-75^\circ\text{C}$. Anal. von V. Gef.: C, 35.60; H, 6.85; Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 538.6 (Dimeres). $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Sn}$ (264.92) ber.: C, 36.27; H, 6.85%. Massenspektrum: Peak höchster masse: 251 ($M - 15$, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2^{120}\text{Sn}$). $^1\text{H-NMR}$ -in Toluol: bei 20°C : 1.43 ppm (Singulett) (in Benzol: 1.42 ppm); bei -23°C : 1.43 ppm (Koaleszenzpunkt); bei -60°C : 1.40(1.0) und 1.46(1.0) ppm [13].

Umsetzung von III mit Lithiummethyl

Zu 2 g (5.19 mmol) III in 3 ml Benzol wird eine Lösung von Lithiummethyl in Benzol (5.19 mmol) bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung färbt sich orange, während gleichzeitig Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach Abziehen des

Lösungsmittels wird 1.6 g (96%) I bei 50°C/0.001 Torr in eine Kühlfalle kondensiert (Charakterisierung von I über IR- und ¹H-NMR-Spektren). Der Rückstand wird mit Methanol versetzt, wobei als Zersetzungsprodukte des Cyclopentadienyllithiums Lithiummethanolat (δ in Benzol 3.15 ppm) und Cyclopentadien auftreten.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 M. Veith und M. Grosser, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1375.
- 2 M. Veith, J. Organomet. Chem. Libr., 12 (1981) 319.
- 3 M. Veith, M.L. Sommer und D. Jäger, Chem. Ber., 112 (1979) 2581.
- 4 M. Veith, Chem. Ber., 111 (1978) 2536.
- 5 (a) E.O. Fischer und H. Gruber, Z. Naturforsch., 11 (1956) 423; (b) L.D. Dave, D.F. Evans und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1959) 3684; (c) P.G. Harrison und J.J. Zuckerman, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 2577.
- 6 K.D. Bos, E.J. Bulten und J.G. Noltes, J. Organometal. Chem., 39 (1972) C52.
- 7 H. Lange, Dissertation, Braunschweig, 1982.
- 8 M. Veith und O. Recktenwald, Topics in Current Chemistry, 104 (1982) 1.
- 9 T. Burgemeister, R. Grobe-Einsler, R. Grotstollen, A. Mannschreck und G. Wulff, Chem. Ber., 114 (1981) 3403.
- 10 M. Gielen, Topics in Current Chemistry, 104 (1982) 57.
- 11 ASTM Powder Diffraction File, Set 13-111. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1967.
- 12 M. Veith und R. Rösler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 13 W. Frank, Diplomarbeit, Braunschweig, 1982.
- 14 M. Veith, Angew. Chem., 87 (1975) 287; Angew. Chem. Int. Ed., 14 (1975) 263.