

## SYNTHESE DER ERSTEN MONO-t-BUTYLZINN-ELEMENTVERBINDUNGEN

D. HÄNSSGEN\*, H. PUFF und N. BECKERMANN

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

(Eingegangen den 25. März 1985)

### Summary

t-Butyl-tris(diethylamino)stannane (I) was obtained for the first time by Sn-alkylation of tetrakis(diethylamino)stannane with lithium-t-butyl. Alcoholysis of I with t-butanol gives the corresponding alkoxy-stannane t-BuSn(O-t-Bu)<sub>3</sub> (II). In the reaction of I with chlorotrimethylsilane the trichlorostannane t-BuSnCl<sub>3</sub> (III) is formed. III decomposes rapidly at room temperature yielding tin(II) chloride and t-butyl chloride.

### Zusammenfassung

t-Butyl-tris(diethylamino)stannan wurde erstmals durch Sn-Alkylierung von Tetrakis(diethylamino)stannan mit Lithium-t-butyl erhalten. Die Alkoholyse von I mit t-Butanol führt zum korrespondierenden Alkoxy-stannan t-BuSn(O-t-Bu)<sub>3</sub> (II). Mit I und Chlortrimethylsilan entsteht das Trichlorstannan t-BuSnCl<sub>3</sub> (III). III zerfällt bei Raumtemperatur schnell unter Bildung von Zinn(II)-chlorid und t-Butylchlorid.

### Einleitung

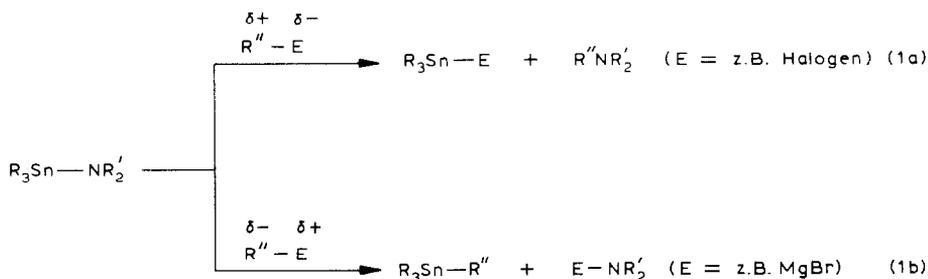
Chemisches Verhalten und Struktureigenschaften t-butyl-subst. Zinn-Elementverbindungen unterscheiden sich vielfach in charakteristischer Weise von entsprechenden Derivaten mit anderen Organyl-Resten. In der Chemie der Zinn-Stickstoffverbindungen äussert sich diese Sonderstellung beispielsweise in der geringen Kondensationstendenz der Aminostannane t-Bu<sub>3</sub>SnNH<sub>2</sub> [1] und t-Bu<sub>2</sub>Sn(NH-t-Bu)<sub>2</sub> [2] sowie in den ungewöhnlichen Vierring-Konstitutionen von Cyclostananzen des Typs t-Bu<sub>2</sub>SnNR [3].

Die Herstellung von Di-t-butyl- und Tri-t-butyl-Zinn-Elementverbindungen erfolgt im Regelfall durch Derivatisierung der entsprechenden t-Butylzinnhalogenide. Während Di-t-butylzinn-dihalogenide durch Alkylierung von Zinntetrahalogenid mittels Grignard-Reaktion unschwer zugänglich sind, erfordert die Herstel-

lung von Tri-*t*-butylzinnhalogeniden aufwendigere Arbeitstechniken [4]. Von den Mono-*t*-butylstannanen schliesslich sind bislang weder Halogenide noch andere Zinn-Elementverbindungen hergestellt worden. Dies ist insofern überraschend, da diese Verbindungen aufgrund ihrer "Trifunktionalität" wertvolle Synthone bei der Herstellung bi- oder polycyclischer Zinn-Elementverbindungen wären. Nachfolgend berichten wir nun über ein Syntheseprinzip, das einen einfachen Zugang zu dieser Stoffklasse ermöglicht.

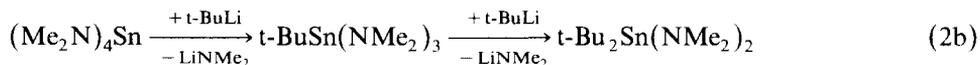
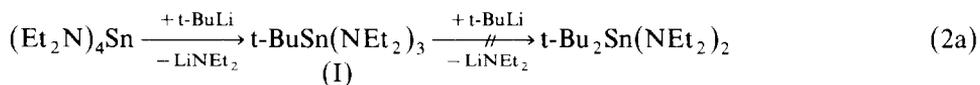
### Ergebnisse und Diskussion

Aminostannane reagieren mit Alkylierungsmitteln  $R''-E$  unter Spaltung der Sn-N-Funktion. Abhängig von der Richtung der Bindungspolarisierung von  $R''-E$  entstehen dabei unterschiedliche Substitutionsprodukte.



Substitutionen nach Gl. 1a wurden mit verschiedenen elektrophilen Alkylierungsmitteln durchgeführt. Dagegen ist unseres Wissens bislang nur ein Beispiel einer nucleophilen Substitution nach Gl. 1b beschrieben worden:  $Bu_3SnMe$  entsteht durch Alkylierung von  $Bu_3SnNEt_2$  mit  $MeMgBr$  [5]. Wir fanden nun, dass Alkylierungen von Tetraminostannanen  $(R_2N)_4Sn$  mit Lithiumalkylen entsprechend Gl. 1b verlaufen und zur Synthese von Alkylaminostannanen genutzt werden können.

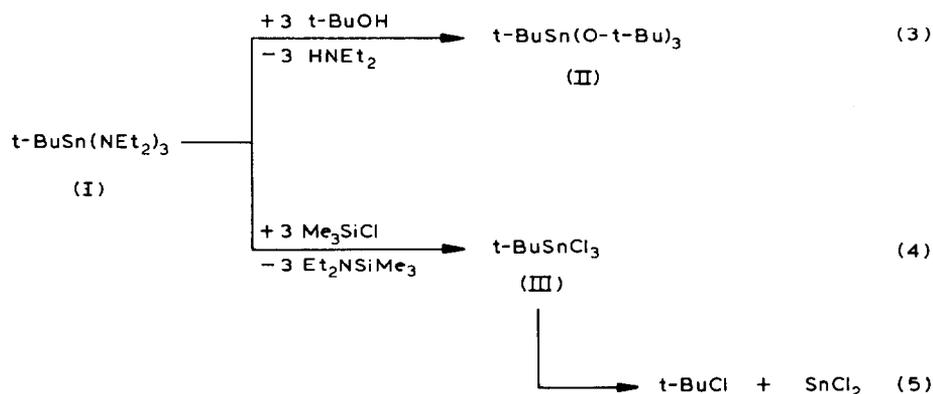
Die Umsetzung von  $(Et_2N)_4Sn$  mit äquimolaren Mengen Lithium-*t*-butyl liefert unter Spaltung einer Zinn-Stickstoffbindung nach Gl. 2a das Triamino-*t*-butylstannan (I) und Lithiumdiethylamid. Die Reaktion verläuft praktisch quantitativ. Anzeichen für Nebenreaktionen sind nicht vorhanden. Lithiumdiethylamid kann durch Ausfällen mit Benzen vom Reaktionsgemisch abgetrennt und I durch fraktionierte Destillation der Benzenphase analysenrein erhalten werden (Ausbeute 93%).



Einen andersartigen Verlauf nimmt die entsprechende Reaktion mit  $(Me_2N)_4Sn$  und Lithium-*t*-butyl. Selbst unter schonenden Reaktionsbedingungen gelingt es hier nicht, ein Mono-Substitutionsprodukt zu fassen. Stattdessen entstehen Substanzgemische, die neben der zu fordernden Menge Lithiumdimethylamid hauptsächlich noch unverändertes  $(Me_2N)_4Sn$  und das Disubstitutionsprodukt  $t-Bu_2Sn(NMe_2)_2$  [3] enthalten. Setzt man  $(Me_2N)_4Sn$  mit zwei Äquivalenten Lithium-*t*-butyl um, erhält man erwartungsgemäss nach Gl. 2b  $t-Bu_2Sn(NMe_2)_2$  als Hauptprodukt.

Disubstitutionen am Dimethylaminostannan  $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Sn}$  sind demnach gegenüber einer Monosubstitution thermodynamisch begünstigt. Auch für das Diethylamino-Derivat  $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Sn}$  dürfte dies zutreffen. Wegen kinetischer Reaktionshemmung bleibt hier aber die Sn-Alkylierung auf der Stufe des Mono-Substitutionsproduktes I stehen. Ursache dieser Reaktionshemmung dürfte der im Vergleich zur  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe grössere Platzbedarf der  $\text{Et}_2\text{N}$ -Gruppe sein: Drei  $\text{Et}_2\text{N}$ -Gruppen und die (sterisch noch anspruchsvollere) *t*-Butyl-Gruppe schirmen die Koordinationssphäre von I so stark ab, dass Zweitsubstitutionen ausbleiben. In Übereinstimmung mit dieser Interpretation steht der Befund, dass auch Umsetzungen von  $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Sn}$  mit Lithium-*t*-butyl im Überschuss unter moderaten Bedingungen immer nur das Mono-Substitutionsprodukt I liefern. Erhitzt man die Komponenten, erhält man Produktgemische unbestimmter Genese.

Die Alkoholyse von I mit *t*-Butanol führt nach Gl. 3 in der für Aminostannane typischen "Verdrängungsreaktion" [6] zum Trialkoxystannan (II), das nach Vakuumdestillation als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit anfällt (Ausbeute 87%). Nach kryoskopischen Molmassebestimmungen liegt II in Benzen monomer vor. Die ebenfalls quantitativ verlaufenden Alkoholysen von I mit Methanol oder Ethanol führen zu hochviskosen Ölen, deren Reinigung durch Destillation oder Umfällung bislang noch nicht gelungen ist. Viskose Konsistenz und geringe Flüchtigkeit der Verbindungen weisen auf Molekülassoziationen über Penta- und/oder Hexakoordination am Zinn hin. Die Tri-alkoxy-*t*-butylstannane gleichen damit den entsprechenden *n*-Butyl-Derivaten  $n\text{-BuSn}(\text{OR})_3$ , welche ebenfalls in Abhängigkeit vom Alkoxy-Rest entweder polymere ( $\text{R} = \text{Me}$  oder  $\text{Et}$ ) oder monomere ( $\text{R} = \text{t-Bu}$ ) Konstitution besitzen [7].



Mit Chlortrimethylsilan reagiert I in Dichlormethan nach Gl. 4 zum *t*-Butyl-trichlorstannan (III), das durch Ausfrieren bei  $-78^\circ\text{C}$  von der Silyl-Komponente getrennt werden kann (Ausbeute 43%). III bildet farblose Kristalle mit guter Löslichkeit in polaren und apolaren Lösungsmitteln; in Benzen liegt es nach den Ergebnissen der Kryoskopie monomer vor. Auffallend bei III sind die  $^1\text{H-C-C-}^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungskonstanten, die in Benzen mit  $^3J$  211/221 Hz und in Pyridin mit  $^3J$  242/254 Hz erstaunlich grosse Werte besitzen. Ungewöhnlich ist auch die geringe thermische Stabilität von III. Der gelegentlich bei anderen alkyl-subst. Trichlorstannanen bei erhöhter Temperatur beobachtete thermische Zerfall in Chloralkan und Zinn(II)-chlorid [8] setzt hier bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen

ein. Bei 20°C und in Benzen-Lösung ( $c^{\circ}_{(III)}$  0.15 M) wurde z.B. die Halbwertszeit der Zerfallsreaktion nach Gl. 5  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu  $t_{1/2}$  28 h bestimmt. Die Reinsubstanz zerfällt bei dieser Temperatur bereits im Verlaufe weniger Minuten vollständig. Diese Thermolabilität dürfte der massgebliche Grund sein, dass III bisher nicht aus Zinnhalogeniden via Grignard-Reaktion hergestellt werden konnte.

### Experimentelles

*Analytisches.* Mikroelementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360, EM 390; Bruker WH 90. IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. Massenspektren (Elektronenstossmethode): KRATOS MS 30.

*Ausgangsmaterialien.*  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und  $t\text{-BuLi}$  (1.6 M in  $n\text{-Pentan}$ ) waren Handelsware; die Aminostannane  $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Sn}$  und  $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Sn}$  wurden in Anlehnung an die Literatur hergestellt [9].

#### *t-Butyl-tris(diethylamino)stannan (I)*

Zu einer Lösung von 4.08 g (10 mmol)  $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Sn}$  in 50 ml Diethylether werden bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren 6.2 ml einer 1.6 M Lösung von  $t\text{-BuLi}$  in  $n\text{-Pentan}$  getropft. Man lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt weitere 2 h. Der Ether wird abdestilliert und der verbleibende Rückstand in 30 ml Benzen aufgenommen. Man filtriert vom ausgefallenen  $\text{LiNEt}_2$  ab und fraktioniert die Benzenphase im Vakuum.

Ausb. 3.68 g (93% d.Th.); viskoses, blaugelbes Öl, Sdp.  $122^\circ\text{C}$  (2 mbar).

IR (Film,  $\bar{\nu}$  in Auswahl): 2958vs, 2920s, 2840s, 1460m, 1440m 1368s, 1282m, 1170vs, 1090w, 1062w, 1000s, 874m, 782m, 570m, 450m.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ (ppm),  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1.13 (t, 18H,  $\text{NCCH}_3$ ); 3.13 (q, 12H,  $\text{NCH}_2$ ); 1.28 (s, 9H,  $\text{Sn-t-Bu}$ );  $^3\text{J}(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$  91/95 Hz;  $^3\text{J}(^1\text{HCN}^{117/119}\text{Sn})$  37.5/39 Hz. MS: Es werden lediglich rearrangement peaks registriert. Molmasse (kryoskop. Benzen): 367.

Gef.: C, 48.70; H, 9.90; N, 10.90.  $\text{C}_{16}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Sn}$  (392.2) ber.: C, 49.00; H, 10.02; N, 10.17%.

#### *Tri-t-butoxy-t-butylstannan (II)*

Zu einer Lösung von 3.93 g (10 mmol) I in 20 ml Dichlormethan werden bei  $20^\circ\text{C}$  2.2 g (30 mmol)  $t\text{-Butanol}$  getropft. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der verbleibende Rückstand 4 h auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzt. II wird durch Vakuumdestillation des Rückstandes als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausb. 3.44 g (87% d.Th.); Sdp.  $156^\circ\text{C}$  (70 mbar).

IR (Film,  $\bar{\nu}$  in Auswahl): 2970vs, 2860s, 1468m, 1458m(sh), 1384m, 1366m(sh), 1360s, 1235m, 1200s, 1180vs, 1160s, 770s, 585m, 465m.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ (ppm),  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1.25 (s, 9H,  $\text{Sn-t-Bu}$ ); 1.45 (s, 27H,  $\text{O-t-Bu}$ );  $^3\text{J}(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$  133/139.5 Hz. MS:  $m/e = 381$  ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 3.2%). Molmasse (kryoskop. Benzen): 375.

Gef.: C, 48.28; H, 9.18; Sn, 29.9.  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{Sn}$  (395.2) ber.: C, 48.63; H, 9.18; Sn, 30.40%.

#### *t-Butyl-trichlorstannan (III)*

Zu einer Lösung von 3.93 g (10 mmol) I in 12 ml Dichlormethan werden bei  $-78^\circ\text{C}$  3.24 g (30 mmol) Chlortrimethylsilan unter Rühren zugegeben. Man lässt

während ca. 1 h auf Raumtemperatur kommen und kühlt erneut auf  $-78^{\circ}\text{C}$ . III kristallisiert im Verlaufe von 2 bis 3 d in Form farbloser Kristalle aus. Nach Abtrennen der Mutterlauge durch Dekantieren wäscht man die Kristalle zweimal mit je 2 ml Dichlormethan von  $-78^{\circ}\text{C}$  und trocknet anschliessend bei  $0^{\circ}\text{C}$  in Vakuum.

Ausb. 1.21 g (43% d.Th.); Fp.  $41^{\circ}\text{C}$  Zersetzung.

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\bar{\nu}$  in Auswahl): 2940w, 2860w, 1460m, 1370m, 1147s, 363vs.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta(\text{ppm})$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 0.93 (s, 9H, Sn-t-Bu);  $^3\text{J}(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$  211/221 Hz. MS: Es werden lediglich rearrangement peaks registriert. Molmasse (kryoskop. Benzen): 293.

Gef.: C, 16.27; H, 2.90; Cl, 35.0.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3\text{Sn}$  (282.2) ber.: C, 17.03; H, 3.21; Cl, 37.69% (über der Fehlergrenze liegende Abweichungen von den berechneten Analysenwerten sind auf den rasch erfolgenden thermischen Zerfall von III in t-BuCl und  $\text{SnCl}_2$  zurückzuführen; s.Text).

### Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

### Literatur

- 1 H.-J. Götze, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 104.
- 2 D. Hänssgen, J. Kuna and B. Ross, *J. Organomet. Chem.*, 92 (1975) C49.
- 3 D. Hänssgen und I. Pohl, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 676.
- 4 S.A. Kandil und A.L. Allred, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2987.
- 5 J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) 235.
- 6 J. Lorberth und M.R. Kula, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3444.
- 7 J.D. Kennedy, W. McFarlane, P.J. Smith, R.F.M. White und Les Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1973) 1785.
- 8 W.P. Neumann und G. Burkhardt, *Liebigs Ann. Chem.*, 663 (1963) 11.
- 9 K. Jones und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. A*, (1965) 1944.