

## ***N,N*-Bis(trimethylstannyl)di-*t*-butylfluorsilylamin; ein sterisch fixiertes Molekül \***

**Dietmar Stalke, Uwe Klingebiel\* und George M. Sheldrick**

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)*

(Eingegangen 13. Juli 1987)

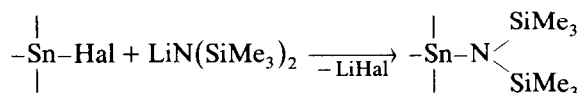
### **Abstract**

The lithium salt of the aminofluorosilane  $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNH}_2$  reacts with  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  to give the mixed silyl- and stannyl-substituted amine  $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNHSnMe}_3$  (I). I dismutates at temperatures above  $100^\circ\text{C}$  in vacuo to  $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFN}(\text{SnMe}_3)_2$  (II) and  $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNH}_2$ . The reaction can be catalysed by bases. II is thermally stable; a determination of the crystal structure shows that the  $\text{FSiSn}_2$  unit is planar, and the NMR spectra indicate that rotation about the N–Si bond is hindered.

### **Zusammenfassung**

Das Lithiumsalz des Aminofluorsilans  $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNH}_2$  reagiert mit  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  zum gemischt silyl- und stannylsubstituierten Amin  $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNHSnMe}_3$  (I). I dismutiert bei Temperaturen höher als  $100^\circ\text{C}$  im Vakuum zu  $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFN}(\text{SnMe}_3)_2$  (II) und  $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNH}_2$ . Die Reaktion kann durch Basen katalysiert werden. II ist thermisch stabil; die Kristallstrukturbestimmung zeigt, dass die  $\text{FSiSn}_2$ -Einheit in einer Ebene liegt; die Kernresonanzspektren deuten auf eine Rotationshinderung der Si–N-Bindung hin.

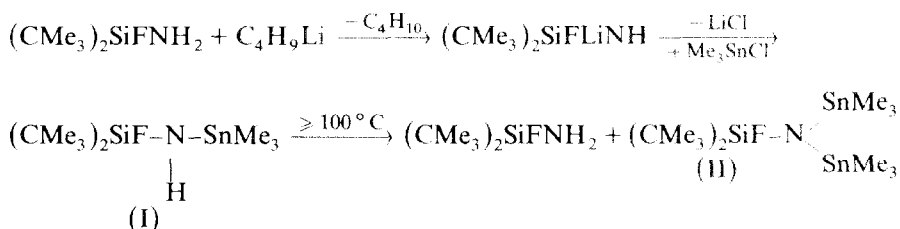
Ammoniak reagiert mit Chlortrimethylsilan zum Bis(trimethylsilyl)amin und mit Chlortrimethylstannan zum Tris(trimethylstannyl)amin [1–3]. Gemischt silyl- und stannyl-substituierte Amine werden in Umsetzungen der Alkalisalze des Bis(trimethylsilyl)amins mit Halogenstannanen erhalten, z.B. [1–3]:



\* Prof. C. Eaborn zum 65. Geburtstag gewidmet.

Aufgrund der leichten Kondensation der Zinnverbindungen sind NH- und/oder Si-Hal-funktionelle Silylstannylamine bisher nicht beschrieben. Erst die Synthese stabiler Fluorsilylamine [4] schuf einen Zugang zu dieser Verbindungsklasse, den wir hier vorstellen möchten.

Lithiiertes Di-*t*-butylfluorsilylamin reagiert in Hexan mit  $\text{ClSnMe}_3$  zum Di-*t*-butylfluorsilyl-trimethylstannylamin I. I ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit, die im Vakuum unzersetzt destilliert. Wird I bei einer Temperatur  $\geq 100^\circ\text{C}$  getempert, tritt die Dismutation zu Di-*t*-butylfluorsilyl-bis(trimethylstannyl)amin II und  $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNH}_2$  ein. Im Gegensatz zu Lithiumsalzen bekannter Fluorsilylamine, die bei Salzeliminierung über intermediäre oder auch isolierbare Iminosilane cyclisieren [5,6], unterliegt das Lithiumsalz von I bereits bei Raumtemperatur rasch und quantitativ der Dismutation zu II. Lithiiertes I wurde  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch ( $\delta(^{19}\text{F})$  12.5 ppm) nachgewiesen. Lithiiertes  $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNH}_2$  kann in Form seiner cyclischen Folgeprodukte nachgewiesen werden [4]. II ist bei Raumtemperatur farblos und kristallin. II schmilzt ohne Zersetzung.

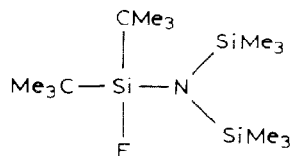


Zur Strukturaufklärung von I und II wurden NMR- und Massenspektren herangezogen. Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren von II zeigen eine Nichtäquivalenz der Stannylgruppen. Die Koaleszenztemperatur für II ist nach  $^1\text{H-NMR}$ -Hochtemperaturaufnahmen bei  $+63^\circ\text{C}$  erreicht. Die Nichtäquivalenz konnte im wesentlichen zwei Ursachen haben:

1. Eine pyramidale Konfiguration des Stickstoffs, wie aus spektroskopischen Daten für  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$  abgeleitet [7].
2. Im Molekül existiert eine gehinderte Rotation, wie bereits bei voluminösen Fluorsilylaminen gefunden [8].

Aus diesem Grund wurde von II eine Kristallstrukturanalyse erstellt. Die Ergebnisse zeigen ein monomeres, planares Molekül (Fig. 1a, b), wie es auch für  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$  in einem Elektronenbeugungsexperiment gefunden wurde [9]. Die Si, N, F und Sn-Atome liegen in einer Spiegelebene. Die Si-N-Bindung ist relativ kurz (169.8 pm). Die Methylgruppen der *t*-Bu-Gruppen und der  $\text{SnMe}_3$ -Gruppen verhindern eine Rotation der SiN-Bindung. Die jeweils um  $90^\circ$  gedrehten Ansichten verdeutlichen diese sterische Hinderung.

Versuche zur Synthese der entsprechenden Bis(trimethylsilyl)-verbindung



schlugen auch bei drastischen Reaktionsbedingungen bisher fehl. Der Grund dieses

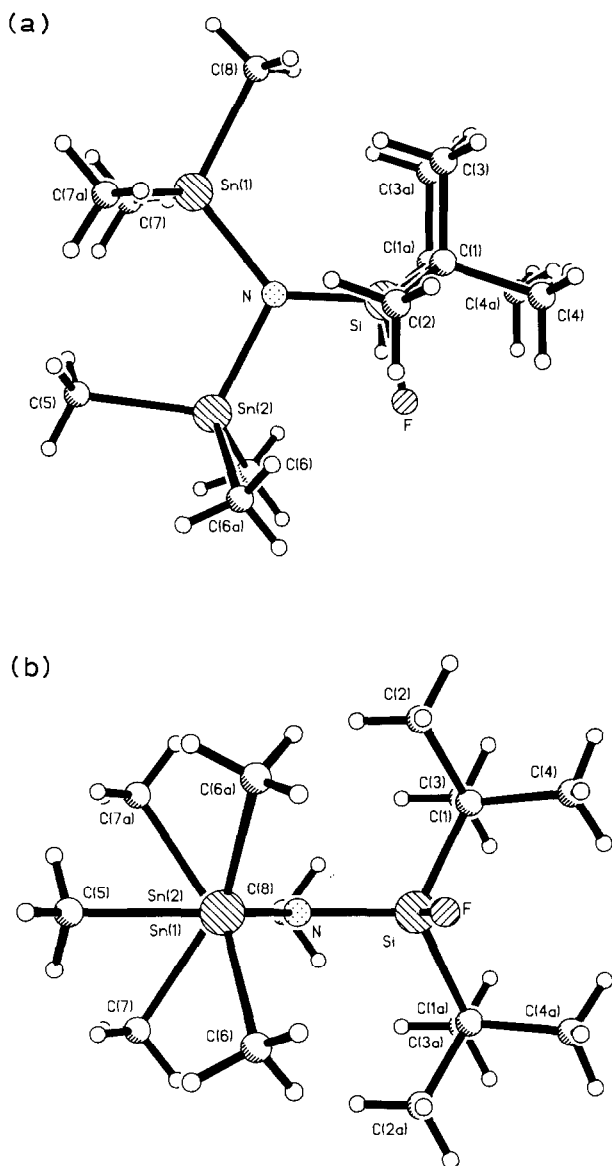


Fig. 1. (a) Struktur von II im Kristall mit  $m$  in der Papierebene; (b) Struktur von II im Kristall mit  $m$  senkrecht zur Papierebene.

Misserfolgs dürfte sterischer Natur sein, da Si–N-Abstände deutlich kürzer sind als Sn–N-Abstände.

### Röntgenstrukturanalyse

Die wichtigsten kristallographischen Daten für II sind in Tab. 1–4 zusammengestellt. Die Datensammlung wurde auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktome-

Tabelle 1

Wichtige kristallographische Daten von II

Summenformel	$C_{14}H_{36}NF_3SiSn_3$
$M$	502.98
Datensammlung bei $T$ (°C)	−80
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
$a$ (pm)	958.6(3)
$b$ (pm)	1388.5(2)
$c$ (pm)	1620.2(2)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
$V$ (nm <sup>3</sup> )	2.156
$Z$	4
$\rho_{\text{ber.}}$ (Mg m <sup>−3</sup> )	2.012
$\mu$ (mm <sup>−1</sup> )	2.38
Kristallgrösse (mm)	$0.5 \times 0.6 \times 1.0$
Anzahl der Reflexe	
gesamelte	5475
unabhängige	1980
beobachtete	1788
$F > p\sigma(F)$	4
$2\theta_{\text{max.}}$ (°)	50
$R$	0.049
$R_w$	0.052
$g$	0.001
Anzahl der verfeinerten Parameter	97
letzte Differenz-Fourier-Synthese	
grösster Peak (e nm <sup>−3</sup> )	$1.2 \times 10^{-3}$
grösstes Tal (e nm <sup>−3</sup> )	$1.2 \times 10^{-3}$

ter bei −80°C durchgeführt. Die Verbindung II lieferte farblose, plastische Kristalle. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt, dagegen aber eine Extinktionskorrektur. Die Struktur wurde mit einer automatischen Patterson-Meth-

Tabelle 2

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter (pm<sup>2</sup>  $\times 10^{-1}$ ) von II

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Sn(1)	1849(1)	2500	1116(1)	34(1)
C(7)	2440(8)	1214(4)	1748(4)	66(2)
C(8)	−386(10)	2500	1048(6)	72(4)
Sn(2)	5045(1)	2500	112(1)	53(1)
C(6)	5901(7)	1246(6)	−442(5)	81(3)
C(5)	5625(12)	2500	1365(8)	132(8)
Si	2262(2)	2500	−969(1)	32(1)
N	2868(6)	2500	16(3)	38(2)
F	3641(4)	2500	−1535(3)	44(1)
C(1)	1377(6)	3660(5)	−1286(3)	49(2)
C(2)	2186(13)	4494(6)	−1004(6)	129(4)
C(3)	−31(9)	3814(10)	−896(9)	176(5)
C(4)	1270(9)	3752(5)	−2224(4)	81(3)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

Tabelle 3

Bindungsabstände (pm) in II

Sn(1)–C(7)	213.6(6)	Sn(1)–C(8)	214.6(9)
Sn(1)–N	203.3(6)	Sn(2)–C(6)	212.4(8)
Sn(2)–C(5)	210.5(12)	Sn(2)–N	209.2(6)
Si–N	169.8(6)	Si–F	160.8(5)
Si–C(1)	189.2(6)	C(1)–C(2)	146.6(11)
C(1)–C(3)	150.6(12)	C(1)–C(4)	152.8(9)

Tabelle 4

Bindungswinkel (°) in II

C(8)–Sn(1)–C(7)	106.8(3)	N–Sn(1)–C(7)	107.1(2)
N–Sn(1)–C(8)	115.8(3)	C(5)–Sn(2)–C(6)	107.8(3)
N–Sn(2)–C(6)	110.7(2)	N–Sn(2)–C(5)	109.6(3)
F–Si–N	104.7(3)	C(1)–Si–N	114.1(2)
C(1)–Si–F	102.4(2)	Sn(2)–N–Sn(1)	114.4(3)
Si–N–Sn(1)	131.3(3)	Si–N–Sn(2)	114.3(3)
C(2)–C(1)–Si	110.5(5)	C(3)–C(1)–Si	114.2(6)
C(3)–C(1)–C(2)	103.4(8)	C(4)–C(1)–Si	111.8(4)
C(4)–C(1)–C(2)	106.2(6)	C(4)–C(1)–C(3)	110.2(7)
C(7)–Sn(1)–C(7a)	113.7(3)	C(6)–Sn(2)–C(6a)	110.4(3)
C(1)–Si–C(1a)	116.6(3)		

ode gelöst (SHELXS) und nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren mit allen Nicht-Wasserstoffatomen anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen Thermalparametern nach einem Reitermodell verfeinert. Das Gewichtsschema betrug:  $w^{-1} = \sigma^2(I) + g \cdot F^2$ , wobei  $g$  der Tabelle 1 zu entnehmen ist.

Weitere Einzelheiten zu der Strukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52583 und des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Experimenteller Teil

Die Versuche wurden in trockenem Inertgas ausgeführt. Massenspektren: CH5-Spektrometer, Varian; NMR-Spektren: Bruker WP80SY und AM250-Kernresonanzgeräte. Die Spektren wurden von 30%igen Lösungen in  $C_6H_6/C_6D_6$  aufgenommen. Interne Standards waren TMS und  $C_6F_6$ ; externer Standard  $SnMe_4$ . Zur Molmassenbestimmung wurden Feldionisations-Massenspektren herangezogen.

### Darstellung von Di-*t*-butylfluorsilyl-trimethyl-stannylamin (I)

0.1 mol  $(CMe_3)_2SiFNH_2$  wird mit 0.1 mol  $n-C_4H_9Li$  (15%ig in Hexan) lithiiert und bei Raumtemperaturen mit 0.1 mol  $Me_3SnCl$  versetzt. Die Reaktion wird  $^{19}F$ -NMR-Spektroskopisch beobachtet und ist nach ca. 2 h beendet. I wird destillativ gereinigt.

I.  $C_{11}H_{28}FNSiSn$  (340.1). Ausb. 27.5 g (81%); Kp.  $80^{\circ}C/0.05$  mbar; MS:  $m/z = 341$  (3)  $M^+$ ;  $^1H$ -NMR:  $\delta$  0.28  $SnCH_3$ , ( $^5J(HF)$  0.5 Hz), 1.02  $SiCCH_3$  ( $^4J(HF)$  1 Hz);  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  -4.58  $SnC$  ( $^4J(CF)$  1.2 Hz), 20.5  $SiC$  ( $^2J(CF)$  16.0 Hz), 27.63  $SiCC_3$  ( $^3J_{CF}$  0.6 Hz);  $^{19}F$ -NMR:  $\delta$  -1.6 ( $J(FSiNH)$  13.6 Hz);  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  5.9 ( $J(SiF)$  292.8 Hz);  $^{119}Sn$ -NMR:  $\delta$  67.1 ( $^3J(SnF)$  19.2 Hz).

*Bis(trimethylstannyl)-di-*t*-butylfluorsilylamin (II)*

(A) Wird  $I \geq 100^{\circ}C$  getempert, beginnt die Dismutation zu II.

(B) Wird 0.1 mol I bei Raumtemperatur mit  $n-C_4H_9Li$  (15%ig in *n*-Hexan) lithiiert, so kann das Lithiumsalz zwar NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, jedoch nicht zur gezielten Salzeliminierung unter Nachweis eines Iminosilans genutzt werden. Bereits nach wenigen Minuten erfolgt fast quantitativ die Dismutation zu II. II wird durch Kristallisation aus *n*-Hexan gereinigt.

II.  $C_{14}H_{36}FNSiSn_2$  (502.9). Ausb. 23 g (92%); Schmp.  $70^{\circ}C$ ; MS (FI-Messung): 503 (100)  $M^+$ ;  $^1H$ -NMR:  $\delta$  0.25  $SnCH_3$ , 0.33  $SnCH_3$  ( $^5J(HF)$  1.31 Hz), 1.13  $SiCCH_3$  ( $^4J(HF)$  1.22 Hz);  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  -1.4  $SnCH_3$  ( $^4J(CF)$  4.2 Hz), -0.6  $SnCH_3$ , 21.6  $SiC$  ( $^2J(CF)$  15.9 Hz), 29.0  $SiCC_3$  ( $^3J(CF)$  1.4 Hz);  $^{19}F$ -NMR:  $\delta$  21.9;  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  7.7 ( $J(SiF)$  289.3 Hz);  $^{119}Sn$ -NMR:  $\delta$  51.7 ( $^3J(SnF)$  36.7 Hz), 77.8 ( $^3J(SnF)$  100.3 Hz).

**Dank**

Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

**Literatur**

- 1 U. Wannagat, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 6 (1964) 225.
- 2 O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 871.
- 3 D.H. Harris, und M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem. Libr.*, 2 (1976) 13.
- 4 U. Klingebiel und N. Vater, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 857; *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3277.
- 5 R. Boese und U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) C17.
- 6 M. Hesse und U. Klingebiel, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 649.
- 7 R.E. Hester und K. Jones, *Chem. Commun.*, 11 (1966) 317.
- 8 U. Klingebiel und J. Neemann, *Z. Naturforsch. B.*, 35 (1980) 1155.
- 9 A.V. Beljakov, L.C. Chaikin, L. Vil'kov, H.V. Girbasova, E.T. Bogorabovski und V.S. Savgorobni, *Zh. Obshch. Khim.*, 50 (1980) 695.