

Journal of Organometallic Chemistry, 409 (1991) 377–383
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 21653

Zur Synthese neuartiger Triflate der 14. Gruppe

W. Uhlig¹

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1,
W-4330 Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)*

(Eingegangen den 5. Dezember 1990)

Abstract

Trifluoromethanesulfonates of silicon, germanium, tin and lead are obtained by cleavage of the corresponding phenyl derivatives with $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Selective cleavage of the tin-carbon bond is observed in the case of silyl- and germylstannanes. Reaction of bis(trifluoromethanesulfonates) with lithiumorganic compounds leads to functional substituted triflate derivatives.

Zusammenfassung

Trifluormethansulfonate von Silicium, Germanium, Zinn und Blei werden durch Spaltung ihrer Phenylderivate mittels $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ erhalten. Im Falle von Silyl- und Germylstannanen erfolgt selektive Spaltung der Zinn-Kohlenstoff-Bindung. Die Umsetzung von Bis-(trifluormethansulfonaten) mit lithiumorganischen Verbindungen führt zu funktionell substituierten Triflatderivaten.

Einleitung

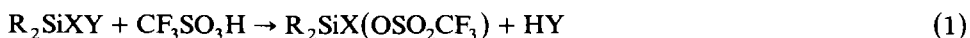
Organoelementtrifluormethansulfonate der 14. Gruppe haben in der letzten Zeit wachsendes Interesse bei der Synthese metallorganischer Verbindungen gefunden. Besonders Silyltriflate sind auf Grund ihrer hohen Elektrophilie als vielseitig einsetzbare Silylierungsmittel von Interesse. Umsetzungen mit zahlreichen C-H-aciden Verbindungen sind schon länger bekannt [1]. In jüngerer Zeit fanden wir, daß sich Silyltriflate aber auch vorzüglich zur Knüpfung von Bindungen des Siliciums zu anderen Elementen der 14. Gruppe sowie der 15.–17. Gruppe eignen [2–5]. Die Vorteile dieser Synthesen bestehen vor allem in der meist quantitativen Ausbeute bei kurzen Reaktionszeiten und tiefen Temperaturen. Arbeiten von Maas [6] haben kürzlich gezeigt, daß Stannyltriflate eine analoge Reaktivität aufweisen können. Unser Interesse richtete sich daher darauf, systematisch nach effektiven

¹ Aktuelle Anschrift des Autors: Wolfram Uhlig, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie, Postfach, O-4010 Halle/Saale, Deutschland.

Synthesen für Trifluormethansulfonate der Elemente der 14. Gruppe zu suchen, wobei auch der Einbau weiterer funktioneller Gruppen angestrebt wurde.

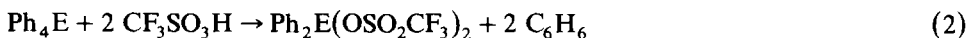
Ergebnisse und Diskussion

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war die Beobachtung, daß Trifluormethansulfonsäure Silicium-Element-Bindungen in selektiver Weise gemäß Gl. 1 spaltet [7,8].



(X, Y = α -Np, Ph, Cl, H; R = Me, Et, ^tBu)

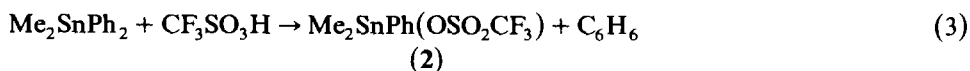
Die Reaktionsgeschwindigkeit der Spaltung nimmt dabei in der Reihenfolge α -Np > Ph > Cl > H \gg Me, Et, ^tBu signifikant ab. Somit sollten die leicht zugänglichen Tetraphenylderivate der Elemente geeignete Ausgangsverbindungen sein. Entsprechend Gl. 2 setzen sie sich mit Trifluormethansulfonsäure in glatter Reaktion und quantitativ zu den Element-bis-(trifluormethansulfonaten) um. Mono- und Tristriflate werden in analoger Weise erhalten.



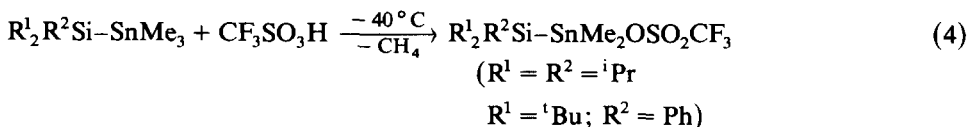
(1a: E = Si 1b: E = Ge

1c: E = Sn 1d: E = Pb)

Setzt man gemischt substituierte Methylphenylderivate um, so entsprechen die Reaktionsprodukte bei jedem der Elemente wieder der oben beschriebenen Spaltungssequenz. Phenylgruppen werden gegenüber Methylgruppen bevorzugt abgespalten. Gleichung 3 zeigt das am Beispiel des Dimethyldiphenylstannans.

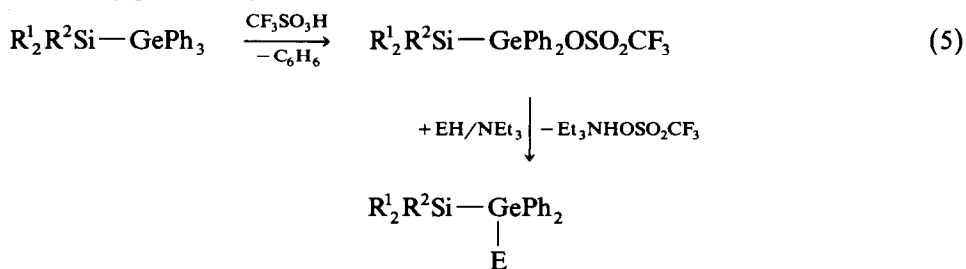


Während schon länger bekannt ist, daß auch Oligo- und Polysilane einer selektiven Abspaltung organischer Reste durch Trifluormethansulfonsäure unterliegen [9,10], wurde eine derartige Reaktion für Silylstannane erst kürzlich gefunden [6]. Danach reagieren Silyltrimethylstannane mit großvolumigen Resten gemäß Gl. 4 unter Methanabspaltung zu silylierten Stannyltriflaten. Die thermische Stabilität der Verbindungen hängt dabei in entscheidendem Maße von der Größe der Substituenten am Silicium ab.



Ein analoges Verhalten konnten wir beobachten, wenn Silyltriphenylgermane bei tiefen Temperaturen mit CF₃SO₃H umgesetzt wurden. Die Spaltung erfolgt erwartungsgemäß am Germanium. Es tritt jedoch auch in diesem Falle thermische Instabilität auf und bei Raumtemperatur scheiden sich Polymere aus der Lösung ab. Daher setzten wir die in situ hergestellten Germaniumtriflate sofort mit einer aciden

Komponente und der Hilfsbase Triethylamin um und identifizierten sie anhand ihrer Folgeprodukte gemäß Gl. 5.



(3: $\text{R}^1 = \text{}^t\text{Bu}$; $\text{R}^2 = \text{Me}$ a: $\text{E} = \text{O}^i\text{Pr}$; b: $\text{E} = \text{NMe}_2$; c: $\text{E} = -\text{CH}_2\text{COO}^i\text{Pr}$.

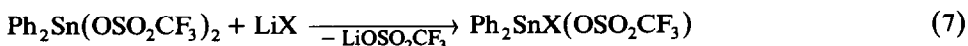
4: $\text{R}^1 = \text{Ph}$; $\text{R}^2 = \text{}^t\text{Bu}$)

Wie die vorgestellten Beispiele verdeutlichen, werden durch Trifluormethansulfonsäure selektiv die Organo-Element-Bindungen der jeweils schwereren Elemente gespalten. Folglich ist die Darstellung germyl- oder stannylsubstituierter Silyltriflate auf diesem Weg nicht möglich. Diese und andere Verbindungsklassen werden aber nach einer anderen Synthesekonzeption zugänglich. Wie wir zeigen konnten, reagieren Silyl-bis-(trifluormethansulfonate) mit Organolithium- und Grignardverbindungen stufenweise und quantitativ [8]. Dieses Reaktionsprinzip läßt sich nunmehr auf Lithium-Element-Verbindungen der 14. und auch der 15. Gruppe übertragen. Dabei erhielten wir zahlreiche neue Silyltriflate wie in Gl. 6 am Beispiel der Dimethylsilylverbindungen dargestellt ist. Die organischen Reste am Silicium sind jedoch vielseitig wählbar.



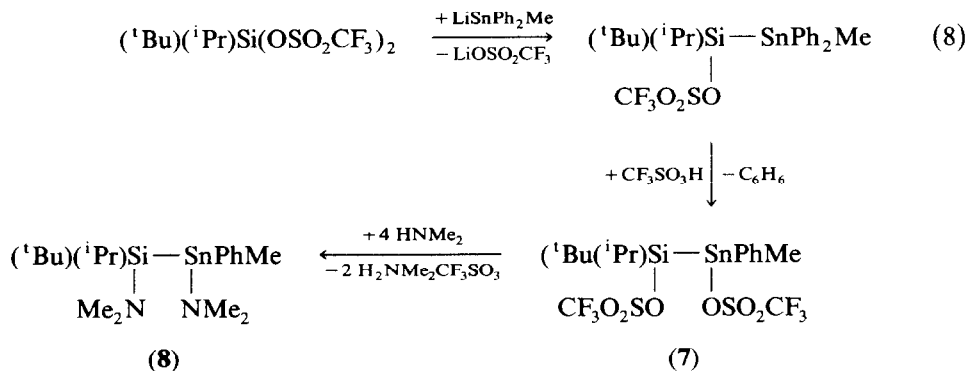
(5a: $\text{X} = -\text{C}\equiv\text{CPh}$; 5b: $\text{X} = -\text{GePh}_3$; 5c: $\text{X} = -\text{SnPh}_3$; 5d: $\text{X} = -\text{PPh}_2$; 5e: $\text{X} = -\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$)

Diese Synthese ist nicht auf Silyltriflate beschränkt. Entsprechend Gl. 7 werden Stannyltriflate mit weiteren funktionellen Gruppen in gleicher Weise zugänglich.



(6a: $\text{X} = -\text{C}\equiv\text{CPh}$; 6b: $\text{X} = -\text{PPh}_2$; 6c: $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$)

Im Falle der Silylstannane konnten wir auch einzelne Vertreter erhalten, die sowohl am Zinn- als auch am Siliciumatom eine Triflatgruppe tragen. Voraussetzung sind großvolumige Reste am Silicium sowie mindestens ein Phenylsubstituent als Abgangsgruppe am Zinn. Wie Gl. 8 zeigt, wird zunächst tert-Butyl-iso-Propyl-bis-(trifluormethansulfonat) mit der Stannylithiumverbindung umgesetzt. Bei tiefen Temperaturen spaltet man anschließend die Zinn-Kohlenstoff-Bindung mittels $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Das so erhaltene Bis-triflat konnte nicht unzersetzt isoliert werden. Es kann jedoch anhand eines Reaktionsproduktes mit Dimethylamin nachgewiesen werden. Die gesamte in Gl. 8 gezeigte Reaktionsfolge wird als Eintopfreaktion bei tiefen Temperaturen durchgeführt und erbringt in bezug auf $(\text{}^t\text{Bu})(\text{}^i\text{Pr})\text{Si}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ nach der Destillation eine Ausbeute von 54%.



Die dargestellten Elementtrifluormethansulfonate sind dem für Silyltriflate bekannten vielfältigen Reaktionsverhalten ohne wesentliche Einschränkungen zugänglich. Im einzelnen wird darüber an anderer Stelle berichtet.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt.

Diphenylelement-bis-(trifluormethansulfonate) 1a-d

0.01 mol der entsprechenden Tetraphenylelementverbindung werden in 100 ml CHCl_3 gelöst oder suspendiert. Bei 0°C werden 0.02 mol $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ langsam zugetropft. Im Laufe der exothermen Reaktion wird im Fall von Silicium und Germanium eine klare Lösung erhalten, bei Zinn und Blei bleibt die Suspension bestehen. Die Reaktion ist nach 30–40 Minuten quantitativ abgelaufen. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und erhält das Silan **1a** als destillierbare Flüssigkeit, die schon in der Literatur beschrieben ist [11]. **1b–d** sind Feststoffe, die nur unter Zersetzung schmelzen aber unzersetzt sublimiert werden können. Für weitere Umsetzungen können sie jedoch ohne weitere Reinigungsoperationen eingesetzt werden. Die Synthese von **2** erfolgt analog.

1a: Kp: $105^\circ\text{C}/0.02$ Torr; MS (70 eV): m/z , 480 (M^+ , 4); 403 ($M - \text{Ph}$, 23); 331 ($M - \text{CF}_3\text{SO}_3$, 36); 254 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiPh}$, 47); 201 (Ph_2SiF , 55); 182 (Ph_2Si , 27); 77 (Ph , 100). Elementaranalyse: Gef.: C, 35.09; H, 1.87; F, 23.45; S, 13.56. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{S}_2\text{O}_6\text{Si}$ (480.3) ber.: C, 35.01; H, 2.08; F, 23.72; S, 13.35%.

1b: Sublimationspunkt: $110^\circ\text{C}/0.005$ Torr; MS (70 eV): m/z , 526 (M^+ , 3); 449 ($M - \text{Ph}$, 18); 377 ($M - \text{CF}_3\text{SO}_3$, 31); 300 ($\text{PhGeOSO}_2\text{CF}_3$, 42); 228 (Ph_2Ge , 247); 26 (Ph_2GeF , 49); 77 (Ph , 100). Elementaranalyse: Gef.: C, 31.86; H, 2.07; F, 21.43; S, 11.88. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Ge}$ (524.8) ber.: C, 32.03; H, 1.91; F, 21.71; S, 12.21%.

1c: Sublimationspunkt: $150^\circ\text{C}/0.005$ Torr; MS (70 eV): m/z , 572 (M^+ , 2); 495 ($M - \text{Ph}$, 21); 423 ($M - \text{CF}_3\text{SO}_3$, 33); 346 ($\text{PhSnOSO}_2\text{CF}_3$, 42); 293 (Ph_2SnF , 53); 269 ($\text{SnOSO}_2\text{CF}_3$, 56); 197 (PhSN , 19); 139 (SnF , 48); 77 (Ph , 100). Elementaranalyse: Gef.: C, 29.78; H, 1.91; F, 19.54; S, 11.56. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Sn}$ (570.9) ber.: C, 29.45; H, 1.75; F, 19.95; S, 11.23%.

1d: Sublimationspunkt: $190^\circ\text{C}/0.005$ Torr; MS (70 eV): m/z , 660 (M^+ , 0.5); 583 ($M - \text{Ph}$, 1); 511 ($M - \text{CF}_3\text{SO}_3$, 18); 434 ($\text{PhPbOSO}_2\text{CF}_3$, 3); 362 (Ph_2Pb , 15); 285 (PhPb , 18); 208 (Pb , 23); 154 (Ph_2 , 100); 77 (Ph , 34). Elementaranalyse: Gef.:

C, 25.13; H, 1.86; F, 17.47; S, 10.06. $C_{14}H_{10}F_6O_6S_2Pb$ (659.4) ber.: C, 25.49; H, 1.51; F, 17.27; S, 9.72%.

2: Fp: 185 °C (Zersetzung); 1H NMR, δ (ppm), $CDCl_3$: -0.16 (6H, $^2J(^{119}SnCH)$ 38 Hz, $SnMe_2$), 7.1–7.6 (m, 5H, Ph); ^{13}C NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$: -8.1 ($SnMe_2$), 117.8 ($J(CF)$ 295, CF_3), 122.1–137.5 (Ph); MS (70 eV): m/z , 376 (M^+ , 9). Elementaranalyse: Gef.: C, 28.44; H, 2.63; F, 15.02; S, 8.84. $C_9H_{11}F_3O_3SSn$ (374.8); ber.: C, 28.83; H, 2.93; F, 15.20; S, 8.55%.

Triorganosilylgermane 3, 4

0.01 mol des entsprechenden Silyltriphenylgermans werden in 150 ml Toluol gelöst. Bei -50 °C tropft man die stöchiometrische Menge CF_3SO_3H zu und rührt noch zwei Stunden nach. Anschließend wird eine Mischung äquimolarer Mengen der aciden Komponente und Triethylamin in 50 ml Ether zugetropft. Nach einstündiger Reaktion bei -50 °C erwärmt man die Mischung auf Raumtemperatur. Das Ammoniumsalz der Trifluormethansulfonsäure scheidet sich als dunkelgelbes Öl ab und wird abgetrennt.

3a, b lassen sich destillativ reinigen, wobei allerdings erhebliche Ausbeuteverluste auftreten. 3c sowie 4a–c fallen als klare, hellgelbe Öle an, die sich bei Destillation zersetzen. Aus NMR-Daten ist jedoch eine Reinheit der Rohprodukte von über 90% belegt.

3a: Kp: 157–160 °C/0.01 Torr; Ausbeute: 55%; 1H NMR, δ (ppm), C_6D_6 : -0.04 (s, 3H, SiMe), 1.23 (s, 18H, 1bu), 1.28 (d, 6H, CH_3CH), 4.22 (sept, 1H, CHO), 7.0–7.5 (m, 10H, Ph). Elementaranalyse: Gef.: C, 64.87; H, 8.22. $C_{24}H_{38}GeOSi$ (442.9) ber.: C, 65.07; H, 8.58%.

3b: Kp: 145–148 °C/0.01 Torr; Ausbeute: 58%; 1H NMR, δ (ppm), C_6D_6 : -0.02 (s, 3H, SiMe), 2.61 (s, 6H, NMe); 6.9–7.5 (m, 10H, Ph), 1.21 (s, 18H, 1Bu). Elementaranalyse: Gef.: C, 64.31; H, 8.41; N, 3.52. $C_{23}H_{37}GeNSi$ (427.9) ber.: C, 64.55; H, 8.65; N, 3.27%.

3c: 1H NMR, δ (ppm), C_6D_4 : -0.03 (s, 3H, SiMe), 1.19 (s, 18 H, 1Bu), 1.33 (d, 6H, CH_3CH), 1.74 (s, 2H, $GeCH_2$), 5.05 (sept, 1H, CHO), 7.0–7.6 (m, 10 H, Ph). Elementaranalyse: Gef.: C, 63.78; H, 8.61. $C_{26}H_{40}GeO_2Si$ (484.9) ber.: C, 64.39; H, 8.25%.

4a: 1H NMR, δ (ppm), $CDCl_3$: 1.25 (s, 9H, 1Bu), 1.31 (d, 6H, CH_3CH), 4.17 (sept, 1H, CHO), 6.9–7.7 (m, 20H, Ph); Elementaranalyse: Gef.: C, 70.33; H, 6.41. $C_{31}H_{36}GeOSi$ (525.0) ber.: C, 70.92; H, 6.86%.

4b: 1H NMR, δ (ppm), $CDCl_3$: 1.27 (s, 9H, 1Bu), 2.57 (s, 6H, NMe), 6.9–7.6 (m, 20H, Ph). Elementaranalyse: Gef.: C, 70.03; H, 6.51; N, 2.94. $C_{30}H_{35}GeNSi$ ber.: C, 70.65; H, 6.86; N, 2.75%.

4c: 1H NMR, δ (ppm), $CDCl_3$: 1.23 (s, 9H, 1Bu), 1.68 (s, 2H, $GeCH_2$), 1.29 (d, 6H, CH_3CH), 4.99 (sept, 1H, CHO), 6.8–7.5 (m, 20H, Ph). Elementaranalyse: Gef.: C, 69.35; H, 6.91. $C_{33}H_{38}GeO_2Si$ (567.0) ber.: C, 69.90; H, 6.70%.

Silyltriflate 5a–e

0.01 mol $Me_2Si(OSO_2CF_3)_2$ werden in 150 ml Ether vorgelegt. Bei -70 °C tropft man die entsprechende Lithiumverbindung als Lösung oder Suspension in Ether zu. Man rührt noch 3 Stunden und erwärmt auf 0 °C. Bei dieser Temperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Man versetzt mit vorgekühltem Toluol. Das dabei ausfallende $LiOSO_2CF_3$ wird in der Kälte abfiltriert. Die Silyltriflate

werden in über 95% Ausbeute nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhalten. Sie können ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt werden. **5a–c** zersetzen sich langsam bei Raumtemperatur besonders in Lösung. **5d, e** sind hingegen längere Zeit lagerfähig.

5a: ^{29}Si NMR, δ (ppm), d_8 -Toluol: +24.8; ^{13}C NMR, δ (ppm), d_8 -Toluol: -2.5 (MeSi), 83.9 (SiC \equiv), 110.0 ($\equiv\text{CPh}$), 118.3 (CF, $^1J(\text{CF})$ 295 Hz), 123.5–137.0 (Ph); ^1H NMR, δ (ppm), d_8 -Toluol: 0.27 (s, 6H, MeSi), 6.8–7.7 (m, 5H, Ph). Elementaranalyse: Gef.: C, 42.61; H, 3.57. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}$ (308.2) ber.: C, 42.86; H, 3.57%.

5b: ^{29}Si NMR, δ (ppm), d_8 -Toluol: +27.2; ^1H NMR, δ (ppm), d_8 -Toluol: 0.31 (s, 6H, MeSi), 6.9–7.9 (m, 15H, Ph) Elementaranalyse: Gef.: C, 49.13; H, 3.87. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{O}_3\text{GeSSi}$ (510.9) ber.: C, 49.36; H, 4.11%.

5c: ^{29}Si NMR, δ (ppm), d_8 -Toluol: +33.7, $^1J(\text{Si}^{119}\text{Sn})$ 708 Hz; ^1H NMR, δ (ppm), d_8 -Toluol: 0.25 (s, 6H, MeSi), 7.1–7.8 (m, 15H, Ph). Elementaranalyse: Gef.: C, 44.98; H, 3.91. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSiSn}$ (557.0) ber.: C, 45.28; H, 3.77%.

5d: ^{29}Si NMR, δ (ppm), d_8 -Toluol: +41.5, $^1J(\text{PSi})$ 33.5 Hz; ^{31}P NMR, δ (ppm), d_8 -Toluol: -58.6; ^1H NMR, δ (ppm), d_8 -Toluol: 0.21 (d, 6H, SiMe), $^3J(\text{PSiCH})$ 9 Hz, 6.9–7.9 (m, 10H, Ph). Elementaranalyse: Gef.: C, 45.53; H, 3.76; P, 8.27. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{O}_3\text{PSSi}$ (392.2) ber.: C, 45.93; H, 4.08; P, 7.90%.

5e: ^{29}Si NMR, δ (ppm), d_8 -Toluol: +39.3 (Me $_2$ Si), +6.2 (Me $_3$ Si); ^1H NMR, δ (ppm), d_8 -Toluol: 0.02 (s, 18H, Me $_3$ Si), 0.22 (s, 6H, Me $_2$ Si). Elementaranalyse: Gef.: C, 30.02; H, 6.88; N, 3.55. $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{F}_3\text{O}_3\text{Si}_3\text{NS}$ (367.4) ber.: C, 29.42; H, 6.53; N, 3.81%.

Stannyltriflate **6a–c**

0.005 mol $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ werden in 200 ml Ether suspendiert. Bei -50°C tropft man die Lithiumverbindung in etherischer Lösung zu. Nach zwei Stunden wird auf Raumtemperatur erwärmt. Bei dieser Temperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Man versetzt mit 300 ml Toluol. Die Zinnverbindung geht in Lösung und das ausgefallene $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ wird abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden die Stannyltriflate als weiße Pulver in über 95% Ausbeute erhalten und können ohne weitere Reinigung für Folgereaktionen eingesetzt werden.

6a: ^{13}C NMR, δ (ppm), CDCl_3 : 92.5 (Sn $\equiv\text{C}$), 109.7 ($\equiv\text{CPh}$), 118.6 (CF $_3$, $^1J(\text{CF})$ 296 Hz), 124.1–136.5 (Ph); MS (70 eV): m/z , 524 (M^+ , 3). Elementaranalyse: Gef.: C, 47.95; H, 3.13; F, 11.27. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSn}$ (522.9) ber.: C, 48.23; H, 2.87; F, 10.89%.

6b: ^{31}P NMR, δ (ppm), d_8 -Toluol: -57.6 ($J(\text{P}^{119}\text{Sn})$ 750 Hz); ^{13}C NMR, δ (ppm), d_8 -Toluol: 117.5 (CF $_3$, $^1J(\text{CF})$ 299 Hz), 122.0–137.5 (Ph); MS (70 eV); m/z , 608 (M^+ , 4). Elementaranalyse: Gef.: C, 49.81; H, 3.52; P, 5.20; F, 9.04. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{O}_3\text{PSSn}$ (606.9) ber.: C, 49.47; H, 3.30; P, 5.10; F, 9.39%.

6c: ^{13}C NMR, δ (ppm), CDCl_3 : 2.7 (MeSi), 118.3 (CF $_3$, $^1J(\text{CF})$ 296 Hz), 124.0–136.5 (Ph); ^1H NMR, δ (ppm), CDCl_3 : 0.04 (s, 18H, MeSi), 7.1–7.8 (m, 10H, Ph); MS (70 eV): m/z , 583 (M^+ , 5). Elementaranalyse: Gef.: C, 39.46; H, 4.52; N, 2.70; F, 9.50. $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{F}_3\text{O}_3\text{Si}_2\text{NSSn}$ (582.1) ber.: C, 39.20; H, 4.81; N, 2.41; F, 9.79%.

Silylstannan **8**

0.01 mol des Silyl-bis-(trifluormethansulfonats) werden in 200 ml Ether gelöst. Bei -70°C wird das Lithiumstannid zugetropft. Bei Verwendung einer THF-Lösung

muß das Lösungsmittel danach komplett im Vakuum entfernt werden (Stannyltriflate polymerisieren THF!). Nach Zusatz von 150 ml Toluol tropft man die stöchiometrische Menge $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ bei -70°C zu und rührt 3 Stunden bei dieser Temperatur. Anschließend wird bei -40°C Dimethylamin bis zum quantitativen Ausfall des Ammoniumtriflats, welches sich als gelbes Öl abscheidet, eingeleitet. Man trennt das Öl ab, filtriert die Lösung und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Durch fraktionierte Destillation erhält man das Silylstanan in einer Ausbeute von 54%. Das Verhältnis beider Diastereomere beträgt nach Auswertung der NMR-Spektren 1 : 1.

8: Kp: $125-128^\circ\text{C}/0.05$ Torr; ^{29}Si NMR, δ (ppm), d_8 -Toluol: $+13.1$ ($^1J(\text{Si}^{119}\text{Sn})$ 686 Hz), $+13.8$ ($^1J(\text{Si}^{119}\text{Sn})$ 688 Hz); ^1H NMR, δ (ppm), d_8 -Toluol: 0.56, 0.59, (s, 3H, MeSn), 1.26, 1.28 (d, 6H, CH_3CH), 1.33, 1.36 (s, 9H, ^1Bu), 1.5–1.6 (m, 1H, CHSi), 2.57, 2.61, 2.63, 2.65 (s, 12H, Me_2N), 7.1–7.7 (m, 5H, Ph); MS (70 eV): m/z , 386 ($M - \text{C}_3\text{H}_6$, 3). Elementaranalyse: Gef.: C, 49.89; H, 8.16; N, 6.71. $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{SiSn}$ (427.0) ber.: C, 50.36; H, 8.43; N, 6.56%.

Danksagung

Der Autor dankt der Max-Planck-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums und Herrn Prof. Dr. G. Wilke für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis.

Literatur

- 1 H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H.H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West und G. Simchen, *Synthesis*, (1982) 1.
- 2 W. Uhlig und A. Tzschach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 576 (1989) 281.
- 3 W. Uhlig und A. Tzschach, *Z. Chem.*, 30 (1990) 254.
- 4 W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 588 (1990) 133.
- 5 W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 6 A. Fronda und G. Maas, *J. Organomet. Chem.*, 391 (1990) 289.
- 7 A.R. Bassindale und T. Stout, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) C1.
- 8 W. Uhlig und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) C1.
- 9 K. Matyjaszewski, Y.L. Chen und F. Yenca, *Polym. Prepr.*, 28 (1988) 701.
- 10 W. Uhlig, J. Heinicke und A. Tzschach, *Z. Chem.*, 30 (1990) 217.
- 11 M. Schmeisser, P. Sartori und B. Lippsmeier, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 868.