

JOM 22928

Insertions- und Imintransfer-Reaktionen mit Schwefel und *N*-stannylierten Schwefelimiden

Dieter Hänssgen, Heinz Salz, Stefan Rheindorf und Christian Schrage

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn (Deutschland)

(Eingegangen den 13. Mai 1992)

Abstract

The reactions of cyclic *N,N'*-bis-stannylated sulfur(VI) and sulfur(IV) diimides with elemental sulfur are investigated. $1\lambda^6,5\lambda^6$ -dithiatetrazadistannocine [${}^1\text{Bu}_2\text{SnN}=\text{S}(\text{Me}_2)=\text{N}$] $_2$ (1), prepared by transamination of $\text{Me}_2\text{S}(\text{NH})_2$ with ${}^1\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NH}^1\text{Bu})_2$, reacts with S_8 via imin transfer to give the stannaheterocycles ${}^1\text{Bu}_2\text{SnSNSN}$ (3) and ${}^1\text{Bu}_2\text{SnNSNSn}({}^1\text{Bu}_2)\text{S}$ (4) besides Me_2S . 4 is also formed in the insertion reaction of S_8 with $1\lambda^4,5\lambda^4$ -dithiatetrazadistannocine [${}^1\text{Bu}_2\text{SnN}=\text{S}=\text{N}$] $_2$ (2), which has been synthesized for the first time by a metathetical reaction of $\text{Li}_2(\text{NSN})$ with ${}^1\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$. The constitution of the new compounds has been established by ${}^1\text{H}$ NMR and mass spectroscopy and by cryoscopic mol weight determination.

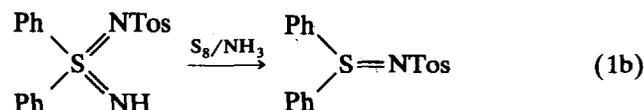
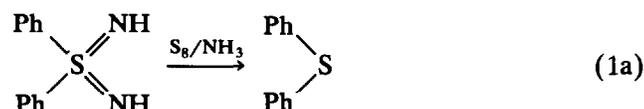
Zusammenfassung

Die Reaktionen cyclischer *N,N'*-bis-stannylierter Schwefel(VI)- und Schwefel(IV)diimide mit elementarem Schwefel werden untersucht. $1\lambda^6,5\lambda^6$ -dithiatetrazadistannocin [${}^1\text{Bu}_2\text{SnN}=\text{S}(\text{Me}_2)=\text{N}$] $_2$ (1), dargestellt durch Transaminierung von $\text{Me}_2\text{S}(\text{NH})_2$ mit ${}^1\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NH}^1\text{Bu})_2$, reagiert mit S_8 unter Imintransfer zu den Stannaheterocyclen ${}^1\text{Bu}_2\text{SnSNSN}$ (3) und ${}^1\text{Bu}_2\text{SnNSNSn}({}^1\text{Bu}_2)\text{S}$ (4) neben Me_2S . 3 bildet sich auch bei der Einschleibungsreaktion von S_8 mit $1\lambda^4,5\lambda^4$ -dithiatetrazadistannocin [${}^1\text{Bu}_2\text{SnN}=\text{S}=\text{N}$] $_2$ (2), das erstmals durch doppelte Umsetzung von $\text{Li}_2(\text{NSN})$ mit ${}^1\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ erhalten wurde. Die Konstitution der neuen Verbindungen wird durch ${}^1\text{H}$ -NMR- und Massenspektroskopie sowie durch kryoskopische Molmassebestimmungen belegt.

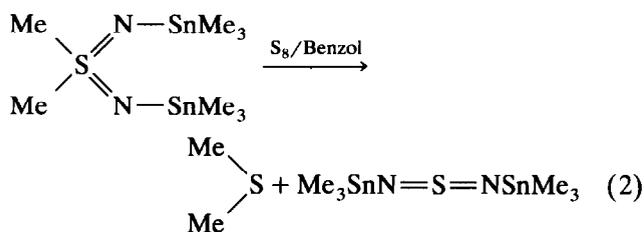
1. Einleitung

Sulfodiimide und *N*-Tosylsulfodiimide reagieren mit elementarem Schwefel in flüssigem Ammoniak unter Deiminierung, wobei nach Gl. (1a), (1b) die korrespondierenden Sulfide bzw. *N*-Tosyl-sulfimide entstehen. Die als Folge des NH-Transfers Sulfodiimid \rightarrow Schwefel zu erwartenden Schwefelimide konnten nicht nachgewiesen werden [1]. Eigene Untersuchungen hatten gezeigt, daß Imin-Übertragungsreaktionen zwischen Sulfodiimiden und Schwefel kontrolliert ablaufen, wenn anstelle der freien NH-Verbindungen deren *N,N'*-Bis(stannyl)-Derivate eingesetzt werden. Beispielsweise bildet sich bei der Iminierung von Schwefel durch $\text{Me}_2\text{S}(\text{NSnMe}_3)_2$ nach Gl. (2) in Aus-

beuten $> 50\%$ $\text{Me}_3\text{SnN}=\text{S}=\text{NSnMe}_3$ neben Me_2S [2]. Uns interessierte in diesem Zusammenhang, ob das Prinzip nach Gl. (2) auch zur Synthese von Ringverbindungen, die neben Zinn noch Stickstoff und Schwefel als Heteroatome enthalten, genutzt werden kann. Hierzu haben wir zwei neue Stannaheterocyclen mit Sulfodiimid- und Schwefeldiimid-Ringbausteinen synthetisiert und ihre Reaktionen mit elementarem Schwefel untersucht.



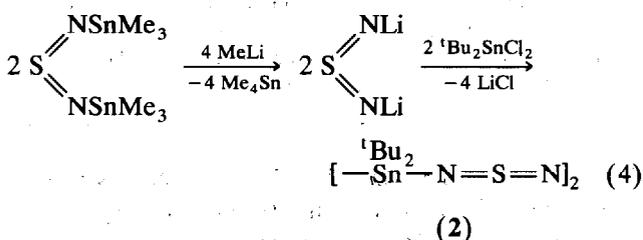
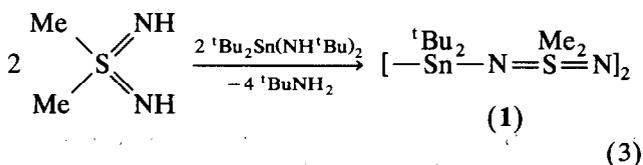
Correspondence to: Dr. D. Hänssgen.



2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese von $1\lambda^6,5\lambda^6$ - und $1\lambda^4,5\lambda^4$ -Dithia-tetraza-distannocinen

Transaminierungsexperimente mit dem Ziel einer Heterocyclensynthese wurden erstmals mit Dimethylsulfodiimid und Dimethyl-bis(dimethylamino)stannan durchgeführt. Anstelle definierter Ringverbindungen wurden jedoch Polymere erhalten, die als Folge labiler Sn-N-Bindungen durch Redistributionsreaktionen entstanden [3]. Wird zur Transaminierung anstelle von $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ das sterisch anspruchsvollere Diaminostannan ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ eingesetzt, ist die Redistribuition erschwert, und das $1\lambda^6,5\lambda^6$ -Dithiatetraza-distannocin **1** läßt sich in Ausbeuten > 70% isolieren (Gl. (3)).



Im Unterschied zur Synthese nach Gl. (3) sind Stannaheterocyclen mit Schwefeldiimid-Konstitution nicht durch Transaminierung mit ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ herstellbar, da das als Reaktionspartner benötigte "freie" Schwefeldiimid $\text{HN}=\text{S}=\text{NH}$ zu unbeständig ist [4,5]. Als alternative Syntheseroute bieten sich hier die Reaktionen von Diorgano-dihalogenstannanen mit Alkalimetallschwefeldiimiden $\text{M}_2(\text{NSN})$ ($\text{M} = \text{z.B. Li, K}$) an. Doppelte Umsetzungen von ${}^t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ mit $\text{K}_2(\text{NSN})$ [6] in Dimethoxyethan (DME) oder Diethylenglycoldimethylether laufen wegen der Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes in diesen Solventien nur sehr langsam ab, wodurch auch nach mehrtägiger Reaktionsdauer unter erhöhter Temperatur nicht auftrennbare Gemische aus Ausgangskomponenten und Reaktionsprodukten erhalten werden. Demgegenüber setzt sich das Lithiumsalz $\text{Li}_2(\text{NSN})$ mit ${}^t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ in DME praktisch momentan und vollständig nach Gl. 4 zum $1\lambda^4,5\lambda^4$ -Dithiatetraza-distannocin **2** um.

$\text{Li}_2(\text{NSN})$ ist nicht analog zum Kaliumsalz $\text{K}_2(\text{NSN})$ durch Reaktion von $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$ mit Alkali-*t*-butylalkoholat zugänglich [7]. Seine Erstsynthese gelang durch nucleophile Sn-Alkylierung von $\text{Me}_3\text{SnNSNSnMe}_3$ mit zwei Äquivalenten MeLi in DME. Zur Durchführung der Reaktion nach Gl. 4 kann man auf eine Isolierung des Dilithiumsalzes verzichten und es direkt mit ${}^t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ zu **2** umsetzen.

Zusammensetzung und Konstitution der neuen Ringverbindungen **1** und **2** folgen aus der Elementaranalyse, Molmassebestimmungen sowie den Ergebnissen der Massen- und ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die monomere Konstitution von **1** und **2** in der Gasphase ist durch die EI-Massenspektren, in denen für beide Verbindungen die Ionen $\text{M}^+ - {}^t\text{Bu}$ und $\text{M}^+ - {}^t\text{Bu} - {}^1\text{C}_4\text{H}_8$ als Fragmente der höchsten Massenzahlen registriert werden, belegt. In Lösung wird für **1** ebenfalls eine der monomeren Formeleinheit entsprechende Molmasse gefunden (Benzol, kryoskop.), die Molmasse

TABELLE 1. Analysen und Molmassen der Stannaheterocyclen **1** bis **4**

Nr.	Summenformel	Farbe	Fp. (°C)	Analysen (Gef. (ber.)) (%)				Molmasse (Gef. (ber.))
				C	H	N	Sn	
1	$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{S}_2\text{Sn}_2$	farbl. Kr.	210	36.46 (37.18)	7.86 (7.49)	8.75 (8.67)	36.11 (36.74)	630 (646.1)
2	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{S}_2\text{Sn}_2$	farbl. Kr.	155	32.43 (32.80)	5.59 (6.19)	9.81 (9.56)	40.19 (40.51)	— (586.0)
3	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{Sn}$	gelbe Kr.	173	28.80 (29.56)	5.52 (5.58)	8.88 (8.62)	36.20 (36.51)	627 (325.1) dimer
4	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}_2\text{Sn}_2$	rote Kr.	140	34.16 (34.44)	6.39 (6.50)	4.82 (5.02)	—	557 (557.9)

von **2** ist wegen unzureichender Löslichkeit in den für kryoskopische und osmometrische Molmassebestimmungen verwendbaren Solventien nicht bestimmbar. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1** und **2** zeigen für die $^1\text{Bu}_2\text{Sn}$ -Protonen jeweils ein Singulett mit nahezu identischen chemischen Verschiebungen ($\Delta\delta = 0.02$ ppm), aber beträchtlich unterschiedlichen $^1\text{HCC-}^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplungen (**1**: $^3J = 84/89$; **2**: $^3J = 96/100$ Hz). Die bemerkenswerte Lagekonstanz der $^1\text{Bu}_2\text{Sn}$ -Protonensignale findet sich auch bei den nachfolgend beschriebenen Stannaheterocyclen **3** und **4** (s. Tab. 2). Generell bestätigt sich damit der Befund, daß der Signalshift bei der NMR-Konstitutionsdiagnose sterisch belasteter Zinn-Elementverbindungen keine oder nur spärliche Beiträge zu liefern vermag, der Gang in den $^{117/119}\text{Sn-E}$ -Kopplungen (E = z.B. ^1H , ^{13}C oder ^{31}P) aber im Regelfall als aussagekräftige Informationsquelle herangezogen werden kann [8].

TABELLE 2. $^1\text{H-NMR}$ -^a und MS-Daten^b der Stannaheterocyclen **1** bis **4**

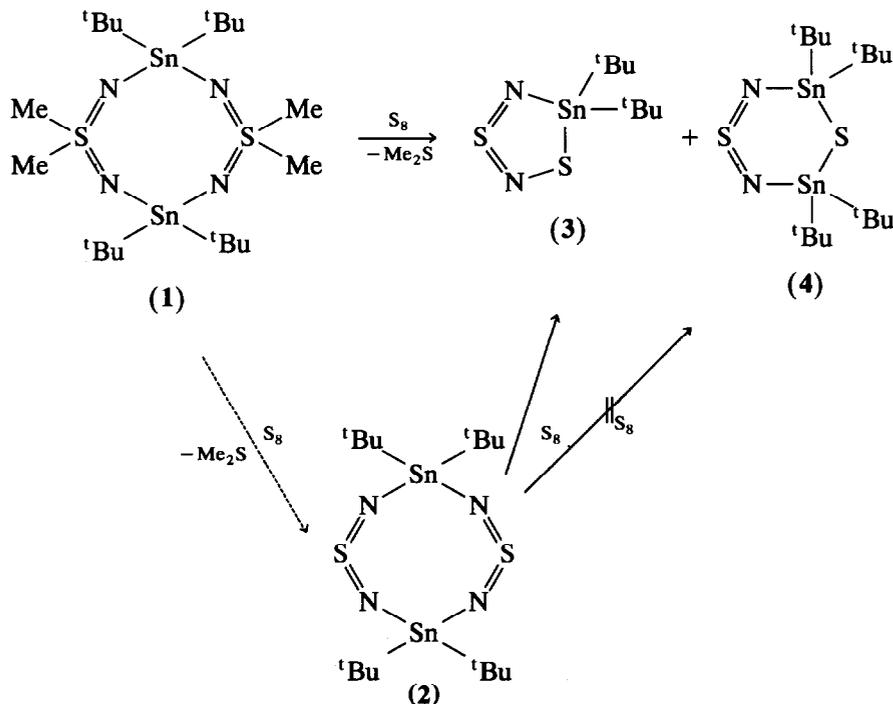
Nr.	$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm)	$^3J(^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn})$ (Hz)	Massensp. m/e (% int.), Fragm.
1	1.30 (s, 9H) Sn ^t Bu	84/89	649 (0.3), M ⁺
	3.04 (s, 3H) SCH ₃		591 (4.1), M ⁺ - ^t Bu 535 (8.8), M ⁺ - ^t Bu - ^t Bu
2	1.32 (s) Sn ^t Bu	96/100	531 (78.3), M ⁺ - ^t Bu 475 (100), M ⁺ - ^t Bu - ^t Bu
3	1.30 (s) Sn ^t Bu	104/108	326 (1.4), M ⁺
			269 (1.1), M ⁺ - ^t Bu
			213 (22.4), M ⁺ - ^t Bu - ^t Bu
4	1.30 (s) Sn ^t Bu	94/98	560 (0.7), M ⁺
			503 (4.7), M ⁺ - ^t Bu
			447 (6.6), M ⁺ - 2 ^t Bu

^a 60 MHz, CD₂Cl₂, int. TMS. ^b Fragmente der höchsten Massenzahl bezogen auf das Nuklid ^{120}Sn .

2.2. Reaktion der Dithiatetrazadistannocine **1** und **2** mit elementarem Schwefel

Ringverbindung **1** wird durch Schwefel (Molverhältnis 1/4) in Benzol im Verlaufe mehrerer Stunden vollständig unter Bildung von Dimethylsulfid deiminiert, wobei die Farbe der Benzolphase von anfangs farblos über tiefviolett nach orange-rot umschlägt. Durch Eindampfen der Reaktionslösung und fraktionierende Kristallisation des festen Rückstandes aus n-Hexan lassen sich zwei kristalline Feststoffe **3** und **4**

mit 5- bzw. 6-Ringstruktur isolieren (Schema 1). Die Strukturvorschläge stützen sich insbesondere auf die EI-Massenspektren, die für beide Verbindungen das Molekülion M⁺ mit einem für ein Zinnatom (**3**) bzw. zwei Zinnatome (**4**) zu fordernden Sn-Nuklidverteilungsmuster zeigen. Bei der kryoskopischen Molmassebestimmung in Benzol wird für **3** eine der dimeren Formeleinheit entsprechende Molekülmasse gefunden, **4** liegt im gleichen Solvens wie in der Gas-



Schema 1. Reaktionen der Stannaheterocyclen **1** und **2** mit elementarem Schwefel.

phase monomer vor (Tab. 1). Die Strukturvorschläge für **3** und **4** konnten inzwischen durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden [9].

Der zur Bildung der Stannaheterocylen **3** und **4** führende Reaktionsweg bedarf zur Aufklärung weiterer Untersuchungen. Nach $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen entstehen **3** und **4** unabhängig von der Art der Reaktionsführung (Lösungsmittel, Temperatur) stets im ungefähren Stoffmengenverhältnis von 2/1, was darauf hinweist, daß ihre Bildung über einen Mehrstufenprozeß und nicht über Parallelreaktionen erfolgt. Die Annahme, daß durch Imintransfer von **1** auf Schwefel zunächst **2** als Intermediat gebildet wird und dieses mit Schwefel unter Insertion in Sn-N-Funktionen zu **3** und **4** weiterreagiert, konnte nicht verifiziert werden. Zwar entsteht bei der Umsetzung von **2** mit Schwefel der Fünfring **3** (Ausb. 46%), Verbindung **4** läßt sich jedoch nicht nachweisen.

3. Experimentelles

3.1. Analytisches

Mikroelementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium E. Pascher, Oberwinter/Rhein. $^1\text{H-NMR}$: Varian EM 360, EM 390; Bruker WH 90; chemische Verschiebungen δ in ppm gegen int. TMS als Standard. IR: Bruker IFS113v-FTIR (KBr-Preßling). Massenspektren (Elektronenstoß-Ionisation): Kratos MS 30 und VG 12-250; Fragmente bezogen auf das Nuklid ^{120}Sn .

3.2. Ausgangsmaterialien

MeLi (1.6 M in Ether) und Schwefel waren Handelswaren; $\text{Me}_2\text{S}(\text{NH})_2$ [10], $\text{Me}_3\text{SnNSNSnMe}_3$ [11], $^t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ [12] und $^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ [13] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

3.3. 3,3,7,7-Tetra- t butyl-1,1,5,5-tetramethyl- $1\lambda^6,5\lambda^6,2,4,6,8,3,7$ -dithiatetrazidistannocin (**1**)

3.77 g (10.0 mmol) Di-(N - t Butylamino)-di- t butylstannan werden in 500 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.92 g (10.0 mmol) S,S -Dimethylsulfodiimid, gelöst in 100 ml Dichlormethan, tropfenweise versetzt. Man rührt noch 1 h und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Nach zweimaligem Digerieren mit n -Hexan verbleibt ein weißer Feststoff, der durch Vakuumsublimation bei 170–190°C/0.5 Torr gereinigt wird. Ausb.: 2.52 g (78% d. Th.); farblose Kristalle, Fp. 210°C.

3.4. 3,3,7,7-Tetra- t butyl- $1\lambda^4,5\lambda^4,2,4,6,8,3,7$ -dithiatetrazidistannocin (**2**)

Zu einer Lösung von 2.94 g (7.60 mmol) $\text{Me}_3\text{SnNSNSnMe}_3$ in 25 ml DME werden 9.5 ml einer 1.6 M

Lösung von MeLi in Diethylether (15.2 mmol) zugegeben. Zu der entstehenden Suspension von $\text{Li}_2(\text{NSN})$ tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 2.31 g (7.60 mmol) Di- t butylzinndichlorid in 5 ml DME. Es entsteht zunächst eine homogene orange gefärbte Lösung, aus der nach wenigen Sekunden LiCl ausfällt. Nach Abtrennen vom LiCl kristallisiert **2** bei -30°C innerhalb mehrerer Stunden aus. Ausb.: 1.32 g (30% d. Th.); farbloser Feststoff, Fp. 155°C.

3.5. Reaktion von **1** mit Schwefel: Darstellung von 5,5-Di- t butyl- $1,3\lambda^4,2,4,5$ -dithiadiazastannol (**3**) und 3,3,5,5-Tetra- t butyl- $3,4$ -dihydro- $1\lambda^4,4,2,6,3,5$ -dithiadiazadistannin (**4**)

Zu einer Lösung von 1.96 g (3.00 mmol) **1** in 50 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur eine Suspension von 0.43 g (12.0 mmol) Schwefel in 30 ml Dichlormethan getropft. Man rührt 4 h bei Raumtemperatur und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Zur Isolierung von **4** versetzt man den Rückstand mit 60 ml n -Hexan und dekantiert vom Unlöslichen ab. Nach Einengen der n -Hexan-Phase auf ca. 30 ml und Abkühlen auf -30°C kristallisiert **4** analysenrein aus. Ausb.: 0.35 g; rote Kristalle, Fp. 140°C.

Zur Isolierung von **3** wird der in n -Hexan unlösliche Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst und tropfenweise bis zur beginnenden Trübung mit n -Hexan versetzt. Beim Abkühlen auf -30°C kristallisiert **3** in Form blaßgelber Nadeln aus. Ausb.: 0.37 g; Fp. 173°C.

3.6. Reaktion von **2** mit Schwefel: Darstellung von 5,5-Di- t butyl- $1,3\lambda^4,2,4,5$ -dithiadiazastannol (**3**)

Zu einer Suspension von 0.47 g (0.8 mmol) **2** in 20 ml Dichlormethan werden 0.08 g (2.4 mmol) Schwefel bei Raumtemperatur zugegeben. Es wird zwei Tage gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus n -Hexan/Dichlormethan umkristallisiert.

Ausb.: 0.24 g (46% d. Th.); gelbe Nadeln, Fp. 173°C.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

Literatur

- 1 R. Sato, Rev. *Heteroat. Chem.*, **3** (1990) 193.
- 2 J. Kuna, *Dissertation*, Universität Bonn, 1976.
- 3 D. Hünssgen und R. Appel, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 3271.
- 4 M. Herberhold, W. Jellen, W. Bühlmeier, W. Ehrenreich und J. Reiner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 1229.
- 5 A. Haas und T. Mischo, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **606** (1991) 191.

- 6 M. Herberhold und W. Ehrenreich, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 637; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 633.
- 7 S. Rheindorf, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, 1992.
- 8 D. Hänssgen und H. Aldenhoven, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1833.
- 9 D. Hänssgen, M. Jansen, H. Salz und W. Assenmacher, *J. Organomet. Chem.*, im Druck (JOM 23116).
- 10 R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen und B. Schöllhorn, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3108.
- 11 D. Hänssgen und W. Rölle, *J. Organomet. Chem.*, 56 (1973) C14.
- 12 S. A. Kandil und A. L. Allred, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2987.
- 13 D. Hänssgen, J. Kuna und B. Ross, *J. Organomet. Chem.*, 92 (1975) C49.