

1,1-Addition von Zinn- und Bleiverbindungen an Isonitrile

Umsetzungen von Isonitrilen mit Halogeniden der IV. und V. Gruppe, 1. Mitt.

Von

A. Meller, G. Maresch und W. Maringgele

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Wien, Österreich

(Eingegangen am 30. Oktober 1972)

1,1-Additions of Tin and Lead Compounds to Isonitriles

The reaction of isonitriles with tin(IV) halides yields halogenocarbiminotinhalides by insertion into tin—halogen bonds. In organosubstituted tin halides the tin—halogen bonds are more reactive towards insertion of isonitriles than the tin—carbon bonds. Under forced conditions however, phenylisonitril also inserts into Sn—C bonds. A tetracarbimino-lead compound was obtained by reacting phenylisonitrile with triphenyllead bromide.

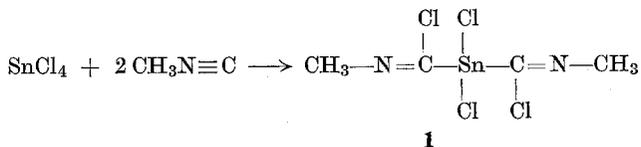
Isonitrile reagieren mit Zinntetrahalogeniden unter Einschiebung in Zinn—Halogen-Bindungen zu Halogenocarbiminozinnhalogeniden. Bei Umsetzungen mit organosubstituierten Zinnhalogeniden reagieren bevorzugt die Zinn—Halogen-Bindungen; nur Phenylisonitril wurde (unter forcierten Bedingungen) auch in Zinn—Kohlenstoff-Bindungen eingeschoben. In manchen Fällen entstehen dimere oder polymere Produkte. Triphenylbleibromid reagiert mit Phenylisonitril zur entsprechenden Tetracarbimino-Bleiverbindung.

Untersuchungen über die 1,1-Addition von Boranen¹, Halogenboranen² und Aluminiumchlorid³ an Isonitrile ließen es von Interesse erscheinen, ganz allgemein die Reaktionen von Isonitrilen mit Metallhalogeniden zu studieren. Während Isonitrile mit vielen Übergangsmetallverbindungen der VI., VII. und VIII. Gruppe Komplexe bilden, wobei die Isonitrilgruppe als π -Akzeptor-Ligand auftritt, ist über ihre Reaktion mit Verbindungen von Hauptgruppenelementen, und etwa von Titan und Vanadium, kaum etwas bekannt⁴.

Vorläufige Ergebnisse zeigen, daß Phenyl- und Cyclohexylisonitril unter schonenden Bedingungen eher mit Metallhalogeniden reagieren als Methylisonitril. Bei Umsetzungen von Halogeniden des Aluminiums,

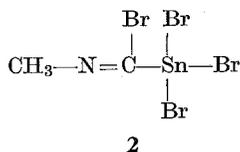
Galliums, Antimons und Titans mit Isonitrilen erfolgt durchwegs 1,1-Addition an die Isonitrilgruppe. In allen gebildeten Verbindungen fehlen IR-Banden über 2000 cm^{-1} , die für die CN-Dreifachbindung charakteristisch sind. Dafür finden sich Absorptionen zwischen 1600 bis 1700 cm^{-1} , die Carbiminogruppen entsprechen^{2, 3}. In vielen Fällen bilden sich, je nach den Molverhältnissen der Reaktanten, Verbindungen, die eine oder mehrere Carbiminogruppen enthalten. Die Strukturaufklärung der gebildeten Verbindungen wird in den meisten Fällen durch ihre Unlöslichkeit in nichtreagierenden Lösungsmitteln und ihre Nichtflüchtigkeit erschwert. Viele der erhaltenen Verbindungen liegen polymer vor, andere (wie jene des Antimons) zersetzen sich beim Erhitzen im Vakuum unter Rückbildung von Metallhalogenid und Bildung organischer Zersetzungsprodukte. In der vorliegenden Abhandlung wird vorerst über die Reaktionsprodukte von Isonitrilen mit einigen Halogen- und Organohalogenverbindungen des Zinns und Bleis in der Oxydationsstufe IV berichtet.

Zinntetrahalogenide reagieren in Lösung (in Methylenchlorid) bereits bei 0° unter mäßig exothermer Reaktion sowohl mit Methyl- als auch mit Phenylisonitril unter Bildung von Additionsprodukten, die in fester Form anfallen. Unter diesen Bedingungen reagiert Zinn(IV)-chlorid mit zwei Äquivalenten Methylisonitril unter Bildung von Bis-(N-Methyl-chlorcarbimino)-zinndichlorid.



Als Rohprodukt fällt dabei ein Gemisch eines Adduktes mit **1** an, wie aus dem IR-Spektrum hervorgeht, das Banden bei 2275 und 1645 cm^{-1} zeigt. Während sich das Rohprodukt beim Kochen in Tetrachlorkohlenstoff nicht verändert, erhält man bei der Sublimation im Hochvakuum reines **1**.

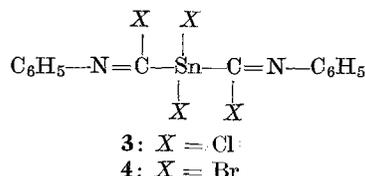
Mit Zinntetrabromid reagiert vorerst nur ein Äquivalent Methylisonitril unter Bildung von N-Methyl-bromcarbiminozintribromid (**2**).



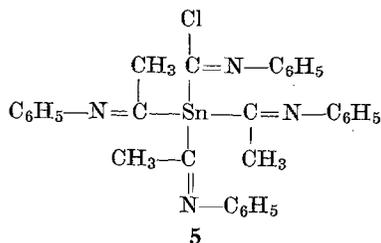
Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid setzen sich auch mit mehr als zwei Äquivalenten Methylisonitril um, doch sind die erhaltenen Produkte nicht sublimierbar, zersetzen sich schon bei mäßiger Temperaturerhöhung, sind

unlöslich in nichtreagierenden Lösungsmitteln und konnten daher nicht zufriedenstellend charakterisiert werden.

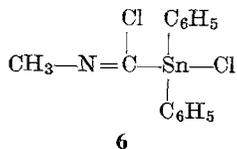
Unter den gleichen Bedingungen reagieren Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid mit je zwei Äquivalenten Phenylisonitril unter Bildung von Bis-(N-phenyl-chlorcarbimino)-zinndichlorid (3) bzw. Bis-(N-phenyl-bromcarbimino)-zinndibromid (4).



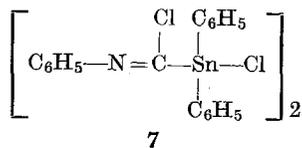
Hingegen setzte sich Trimethylzinnchlorid mit Methylisonitril auch bei längerem Kochen in Tetrachlorkohlenstoff nicht um. Bei der Umsetzung von Phenylisonitril in siedendem Toluol reagierten jedoch sowohl die Zinn—Chlor- als auch alle Zinn—Methyl-Bindungen unter Bildung von Tris-(N-phenyl-acetimino)-N-phenyl-chlorcarbiminozinn (5).



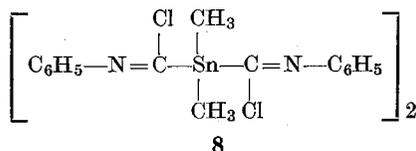
Die Umsetzung von Diphenylzinndichlorid mit Methylisonitril bei 0° in Methylenchlorid führte zu N-Methyl-chlorcarbiminodiphenylzinnchlorid (6).



Während 6 auf Grund der kryoskopischen Molgewichtsbestimmung monomer vorliegt, fällt das aus Diphenylzinndichlorid und Phenylisonitril erhaltene N-Phenyl-chlorcarbimino-diphenylzinnchlorid 7 dimer an.

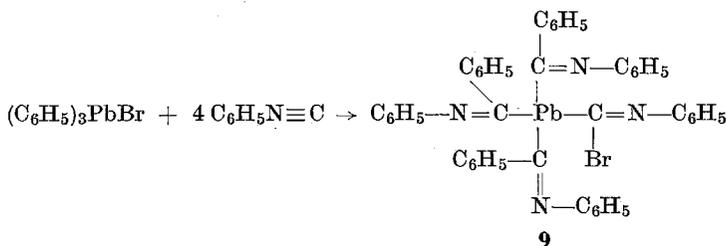


Ebenso ist das aus Dimethylzinnchlorid mit zwei Äquivalenten Phenylisocyanid erhaltene Bis-(N-phenyl-chlorcarbimino)-dimethylzinn (**8**) dimer.



Da die meisten der beschriebenen Substanzen im Massenspektrum keine Peaks für die unfragmentierten Molekülionen zeigen, ist man auf herkömmliche Methoden der Molekulargewichtsbestimmung angewiesen. Es ist anzunehmen, daß die Dimerisierung über Donorbindungen des Stickstoffs zum Zinn erfolgt.

Aus Triphenylbleibromid und Phenylisocyanid wurde in siedendem Toluol unter Reaktion aller Bindungen am Blei Tris-(N-phenyl-benzal-imino)-N-phenylbromcarbimino-blei (**9**) erhalten.



Analog zu den mit Trimethylzinnchlorid gemachten Erfahrungen konnte auch zwischen Triphenylbleibromid und Methylisocyanid in siedendem Tetrachlorkohlenstoff keine Reaktion beobachtet werden.

Umsetzungen von Hexamethyldizinn und Hexaphenyldiblei mit Methyl- und Phenylisocyanid ergaben in allen Fällen Gemische von Polymerisations- und Zersetzungsprodukten, aus denen keine Reinverbindungen isoliert werden konnten. Trimethylbleiacetat reagierte in siedendem Tetrachlorkohlenstoff weder mit Methyl- noch mit Phenylisocyanid.

In den IR-Spektren von **8** bzw. **6** und **7** treten deutlich die Schwingungen $\delta_s(\text{Sn})\text{---CH}_3$ um 1200 cm^{-1} ⁽⁷⁾ bzw. die typischen $(\text{Sn})\text{---C}_6\text{H}_5$ -Banden bei 1430 und 1075 cm^{-1} ⁽⁸⁾ auf, was, in Übereinstimmung mit der massenspektrometrischen Fragmentierung von **6** beweist, daß die Additionen an den Sn-Halogen- und nicht an den Sn-C-Bindungen erfolgt sind. Die massenspektrometrische Fragmentierung* der Verbindungen **1**, **5** und **6** ist stark von der Temperatur der Ionenquelle abhängig. Der Molekülpeak konnte in keinem Fall beobachtet werden,

* Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Dr. K. Var-muza, Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule, Wien.

und eine eindeutige Zuordnung der Spitzen konnte im Bereich unter etwa 140 m/e wegen der großen Zahl der auftretenden Peaks nicht mehr erfolgen. Hingegen ist im Bereich der größeren Spaltstücke eine klare Identifizierung möglich. Die Fragmentierung steht in Einklang mit den zugeordneten Strukturen. Bei der Zersetzung der Verbindungen 3, 4, 6, 7 und 8 im Hochvakuum (beim Versuch der Hochvakuumsublimation) schied sich in einer nachgeschalteten Kühlfalle das jeweils als Ausgangsverbindung eingesetzte Zinn(IV)halogenid bzw. Organozinnhalogenid mit mehr als 90% Ausbeute ab.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, der die erforderlichen Mittel unter der Projektnummer 1329 zur Verfügung gestellt hat.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden unter N_2 im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt.

Methylisonitril⁵ und Phenylisonitril⁶ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

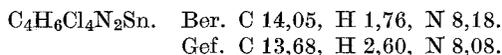
Zinn(IV)chlorid und Zinn(IV)bromid (Fluka AG, Schweiz) und Organozinn- bzw. Bleiverbindungen (Alfa-Ventron, USA) sind handelsübliche Produkte, deren Reinheit an Hand der Schmelzpunkte und IR-Spektren überprüft wurde.

Darstellung von 1—4 und 6—8

Zu 0,05 Mol der entsprechenden Zinnverbindung in 200 ml CH_2Cl_2 wurden unter Eiskühlung und ständigem Rühren die jeweils angegebenen Äquivalente an Isonitril, gelöst in 100 ml CH_2Cl_2 , zutropft. Hierbei fallen die Produkte in fester Form als farblose bis bräunliche Niederschläge aus. Nach 8stdg. Rühren bei Zimmertemp. wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt im Hochvak. getrocknet.

Bis-(N-methyl-chlorcarbimino)-zinnchlorid (1)

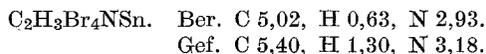
Farblose Kristalle; Zers. über 180°. Sublimation bei 0,001 Torr 120 bis 130° (Luftbadtemperatur). IR: vor Sublimation ν (CN) 2275 und 1645 cm^{-1} , nach Sublimation ν (CN) 1645 cm^{-1} .



N-Methyl-bromcarbimino-zinntribromid (2)

Farblose Kristalle, zersetzen sich bei über 150°. Sublimation (0,001 Torr): 150° (Luftbadtemperatur).

IR: ν (CN) 1640 cm^{-1} .



Bis-(N-phenyl-chlorcarbimino)-zinndichlorid (3)

Farblose Kristalle, Schmp. (Zers.) 115°. Sublimation (0,001 Torr) 80° (Luftbadtemp.).

IR: ν (CN) 1635 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Sn}$. Ber. C 36,00, H 2,15, N 5,99.
Gef. C 35,98, H 3,37, N 5,91.

Bis-(N-phenyl-bromcarbimino)-zinndibromid (4)

Bräunliche Kristalle, zersetzen sich bei über 100°, nicht unzersetzt sublimierbar.

IR: ν (CN) 1630 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_4\text{Sn}$. Ber. C 26,10, H 1,55, N 4,35.
Gef. C 26,17, H 2,75, N 4,30.

N-Methyl-chlorcarbimino-diphenylzinnchlorid (6)

Etwas bräunliche Kristalle, Schmp. 35°; nicht unzersetzt sublimierbar.
IR: ν (CN) 1655 cm^{-1} , (Sn)— C_6H_5 1432, 1075 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NSn}$. Ber. C 43,90, H 3,39, N 3,66.
Gef. C 41,87, H 3,55, N 3,45.

Molgewicht: Berechnet 360, gefunden (kryoskopisch in Benzol) 374.

N-Phenyl-chlorcarbimino-diphenylzinnchlorid (7)

Hellbraune Kristalle, zersetzen sich bei über 90°. Nicht unzersetzt destillierbar.

IR: ν (CN) 1695 cm^{-1} , (Sn)— C_6H_5 1435, 1070 cm^{-1} .

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NSn}$. Ber. C 51,10, H 3,37, N 3,14.
Gef. C 54,03, H 4,54, N 3,27.

Molgewicht berechnet (dimer) 872, gefunden (kryoskopisch in Benzol) 840.

Bis-(N-phenyl-chlorcarbimino)-dimethylzinn (8)

Ockerfarbene Kristalle, Zersetzung bei über 100°. Nicht unzersetzt sublimierbar.

IR: ν (CN) 1685 cm^{-1} , δ_s (Sn)— CH_3 1198 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Sn}$. Ber. C 45,20, H 3,76, N 6,60.
Gef. C 42,43, H 4,27, N 6,38.

Molgewicht: Berechnet (dimer) 826, gefunden (kryoskopisch in Benzol) 850.

Tris-(N-phenyl-acetimino)-N-phenyl-chlorcarbiminozinn (5)

Zu 0,02 Trimethylzinnchlorid in 200 ml Toluol wurden 0,02 Mol Phenylisonitril in 100 ml Toluol unter Rühren zugegeben und 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der gelbliche Niederschlag wurde nach dem Erkalten durch eine Druckfilternutsche abfiltriert, mit 100 ml Toluol nachgewaschen und im Hochvak. getrocknet. **5** zersetzt sich beim Erhitzen über 220°; Ausb. 75%, bez. auf Phenylisonitril.

IR: ν (CN) 1620 cm^{-1} .

$\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{ClN}_4\text{Sn}$. Ber. C 60,85, H 4,77, N 9,15.
Gef. C 62,39, H 5,04, N 9,98.

Tris-(N-phenyl-benzaldimino)-N-phenyl-bromcarbiminoblei (9)

Wurde analog zu **8** aus 0,01 Mol Triphenylbleibromid und 0,01 Mol Phenylisonitril hergestellt. Der Niederschlag wurde auf der Druckfilternutsche mit 50 ml Toluol gewaschen; Ausb. 90%, bez. auf Phenylisonitril. Gelbliche Kristalle, zersetzen sich bei über 200°. Nicht sublimierbar.

IR: ν (CN) 1635 cm^{-1} .

$\text{C}_{46}\text{H}_{35}\text{BrN}_4\text{Pb}$. Ber. C 59,34, H 3,79, N 6,10.
Gef. C 58,69, H 3,82, N 7,95.

Literatur

- ¹ A. Meller und H. Batka, Mh. Chem. **101**, 648 (1970).
- ² A. Meller und H. Batka, Mh. Chem. **100**, 1823 (1969).
- ³ A. Meller und H. Batka, Mh. Chem. **101**, 627 (1970).
- ⁴ L. Malatesta und F. Bonati, Isocyanide Complexes of Metals. London: Wiley, 1969.
- ⁵ J. E. Schuster, J. E. Scott und J. Casanova, jr., Org. Synth. **46**, 75—77.
- ⁶ Ch. Grundemann, Chem. Ber. **91**, 1380 (1958).
- ⁷ W. F. Edgell und H. C. Ward, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6486 (1955).
- ⁸ M. C. Henry und J. G. Noltes, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 555 (1960).