

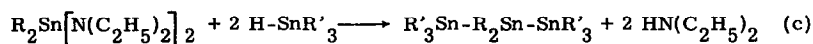
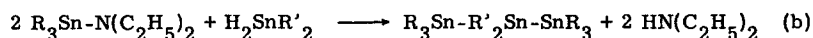
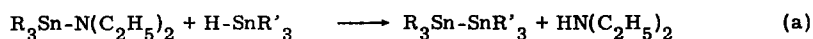
KONDENSATION VON STANNYL-AMINEN
MIT ORGANOZINN-HYDRIDEN

R. Sommer, W.P. Neumann und B. Schneider

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received 29 October 1964)

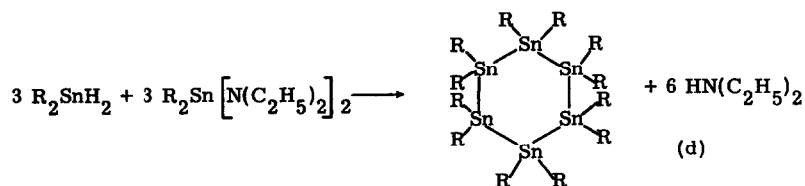
Organische Di- und Polystannane entstehen bei der Kondensation von Organozinn-hydriden mit solchen Zinnalkylen, die negative Reste enthalten, wie z. B. -OR, -O-SnR₃ oder Halogen (1). Eine einfache Synthese, die meistens exotherm und praktisch quantitativ verläuft, ergab sich, als wir Stannyl-amine (2) mit Organozinn-hydriden umsetzten (Triphenylgermanium-hydrid reagiert gleichartig). Organische Distannane entstehen so aus Monohydriden und Stannyl-aminen (a), die bisher kaum bekannten Tri-stannane sind gut zugänglich aus Dihydriden und Stannylaminen (b) oder auch aus Monohydriden und Stannylen-diaminen (c). R und R' können dabei gleich oder verschieden sein:



Neben bekannten erhielten wir zahlreiche neue Verbindungen, siehe Tabelle.

Spaltungen der N-Sn-Bindung durch Organozinn-hydride wurden bisher nur in wenigen Einzelfällen beobachtet, wenn der Stannylrest am Stickstoff

von Hydrazo-dicarbonsäureester, Hydrazobenzol, Formanilid oder N-Benzyl-anilin gebunden ist (3). Überschüssiges Triphenylzinn-hydrid spaltete so bei 80-120°, Triäthylzinn-hydrid nur in einem Fall bei 100-110°, in den übrigen aber überhaupt nicht. Nun zeigt sich, daß aromatische und aliphatische Organozinn-hydride sofort und schon bei 0-50°, die N-Sn-Bindung spalten, wenn R' in -NR'₂ z.B. C₂H₅ oder CH₃ ist. Einen neuen Weg zu den Alkyl-cyclostannanen, die bisher durch H₂-Abspaltung aus Dialkylzinn-dihydriden gewonnen wurden (4), fanden wir in der Kondensation von Dihydriden mit Stannylen-diaminen. Mit R = C₂H₅ oder C₄H₉ entstehen so rasch, stark exotherm und einheitlich Sechsringe (d), identisch mit den auf anderem Wege erhaltenen (5):



Diisobutylzinn-Verbindungen bilden den Neunring, ebenfalls identisch mit dem anders dargestellten (5). Diese Cyclostannane (Tabelle) sind kristallin, gelb und u.a. durch Molekulargewichtsbestimmung sowie Bausteinanalyse charakterisiert. In Lösung sind sie sehr luftempfindlich, die Butyl- und Isobutylverbindung praktisch gar nicht. Zu ihrer Darstellung tropften wir das Dihydrid langsam zum Stannylen-diamin. Nach Waschen mit absolutem Methanol wurde aus Benzol umkristallisiert. Besser kamen wir oft zum Ziel, wenn wir das Rohprodukt - dessen Kristallisation schon durch geringe Verunreinigungen verhindert werden

Produkt	Kp. °C/Torr (Schmp.)	Rein- ausbeute % d. Th.	erhalten aus
$(\text{isoC}_4\text{H}_9)_3\text{Sn-Sn}(\text{isoC}_4\text{H}_9)_3$	130/0.15 (56)	87	$(\text{isoC}_4\text{H}_9)_3\text{Sn-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + (\text{isoC}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn-Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	109/0.2	78	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn-Sn}(\text{isoC}_4\text{H}_9)_3$	117/0.3	93	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + (\text{isoC}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn-Sn}(\text{isoC}_4\text{H}_9)_3$	(79)	87	$(\text{isoC}_4\text{H}_9)_3\text{Sn-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn-Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	179/0.001 (23)	83	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeH}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn-Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	118/0.001	90	$2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnH}_2$
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}-(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn-Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	165/0.001	49 a)	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 + 2(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$
$(\text{isoC}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}-(\text{isoC}_4\text{H}_9)_2\text{Sn-Sn}(\text{isoC}_4\text{H}_9)_3$	170/0.001 (-7)	83	$2(\text{isoC}_4\text{H}_9)_3\text{Sn-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + (\text{isoC}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}_2$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-(\text{CH}_3)_2\text{Sn-Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	114/0.001	79	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-(\text{isoC}_4\text{H}_9)_2\text{Sn-Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	136/0.001	81	$2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + (\text{isoC}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}_2$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn-Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	133/0.001	65	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}]_6$	(Zers. 200)	- (b)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnH}_2$
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}]_6$	(Zers. 210)	- (b)	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 + (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}_2$
$[(\text{isoC}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}]_9$	(Zers. 205)	- (b)	$(\text{isoC}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 + (\text{isoC}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}_2$

a) Ein Teil zersetzte sich während der Destillation; b) Rohausbeute quantitativ.

kann - in zusätzlichem Diäthylamin lösen, mit Methanol fällen, nötigenfalls mit absolutem Isopropanol auskochen und dann die Fällung wiederholen. Die beschriebenen Kondensationen wurden mittels IR-Spektroskopie verfolgt und abgebrochen, sobald die Sn-H-Absorptionen verschwunden waren.

Kondensationen von Stannyl-aminen mit protonenliefernden Verbindungen, wie z. B. HOR oder $\text{HC}\equiv\text{C-R}'$, sind kürzlich bekanntgeworden (6). Es bleibt zu prüfen, ob im vorliegenden Fall auch die Sn-H-Gruppe Protonen abgibt. Das wäre überraschend, denn bisher sind nur radikalische Spaltungen und Wasserstoff-Übertragungen unter Mitnahme der Bindungselektronen bekannt (7). Weitere Untersuchungen sollen hier Klarheit schaffen.

LITERATUR

- (1) W.P. Neumann u. B. Schneider, Angew. Chem. 76 (1964) im Druck. Dort weitere Literatur.
- (2) Teils neue Verbindungen, dargestellt analog zu Angaben unter (6).
- (3) J.G. Noltes, Rec. trav. chim. Pays-Bas 83, 515 (1964). Siehe hierzu auch D.H. Lorenz u. E.I. Becker, J. Org. Chem. 28, 1707 (1963).
- (4) W.P. Neumann u. J. Pedain, Liebigs Ann. Chem. 672, 34 (1964); W.P. Neumann u. K. König, ebenda 677, 1 (1964); dort weitere Literatur.
- (5) W.P. Neumann u. J. Pedain, unveröff. Versuche.
- (6) K. Jones u. M.F. Lappert, Proc. Chem. Soc. (London) 1962, 358; 1964, 22.
- (7) Übersicht: W.P. Neumann, Angew. Chem. 76, 849 (1964).