

Cyclische Diazastannylene

XXV *. Zur Reaktion eines Bis(amino)stannylens mit Halogenalkanen

M. Veith* und A. Müller

Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken (B.R.D.)

(Eingegangen den 17. September 1987)

Abstract

1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 λ^2 -diazasilastannetidine (I) has been treated with several 1,2-dihalogenoethanes (1,2-dibromoethane, 1,2-diiodoethane, 1,2-dichloro-1,2-diphenylethane, 1,2-dibromo-1,2-diphenylethane, 1,2-dibromocyclohexane) to give ethene or cyclohexene, and the corresponding bis(amino)dihalogenostannanes (III and IV). The dehalogenation of the hydrocarbons proceeds via several steps as was shown by the reaction of *meso*-1,2-dibromo-1,2-diphenylethane with I; in this case III and only *trans*-stilbene were obtained, i.e. no *cis*-stilbene was found to have formed. Some reactions of 1,2-dihalogenethanes with I require higher temperatures, or longer reaction times. A change in reaction conditions has a considerable influence on the yield of the bis(amino)dihalogenostannanes. They are attacked by I to yield the spiro-tetraazastannane II and the tin(II) halide. The dehalogenation proceeds most readily with iodides followed by bromides and then by chlorides. The ability of stannylene I to insert into halogen-carbon bonds has been shown in reactions of I with methyl iodide and 1,5-dibromopentane to give VI and VII, respectively.

Zusammenfassung

1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 λ^2 -diazasilastannetidin (I) lässt sich mit einer Reihe von 1,2-Dihalogenethanen umsetzen (1,2-Dibromethan, 1,2-Diiodethan, 1,2-Dichlor-1,2-diphenylethan, 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan, 1,2-Dibromcyclohexan), wobei Ethen oder die entsprechenden Ethenderivate bzw. Cyclohexen entstehen. Das Zinnatom in I übernimmt hierbei die Halogenatome (wird oxidiert), was zur Bildung der Bis(amino)dihalogenstannane (III und IV) führt. Die Dehalogenierung

* XXIV. Mitteilung, siehe Ref. 1.

erfolgt in mehreren Schritten, wie aus der Reaktion von I mit *meso*-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan geschlossen werden kann: neben III entsteht nicht das *cis*-Stilben, sondern ausschliesslich das thermodynamisch stabilere *trans*-Stilben. Bei einigen Reaktionen von I mit den 1,2-Dihalogenethanen werden höhere Temperaturen bzw. längere Reaktionszeiten benötigt, was auch einen direkten Einfluss auf die Ausbeute der Bis(amino)dihalogenstannane hat: sie werden unter diesen Bedingungen durch I zu dem Spirotetraazastannan II und den Zinn(II)halogeniden abgebaut. Die Dehalogenierung der Dihalogenethane durch I erfolgt am leichtesten bei den Iodiden, gefolgt von den Bromiden und Chloriden. Die Möglichkeit zur Insertion des Stannylens I in Kohlenstoffhalogenbindungen wurde am Beispiel der Reaktionen von I mit Methyljodid und 1,5-Dibrompentan gezeigt, die zu den Verbindungen VI und VII führen.

Einleitung

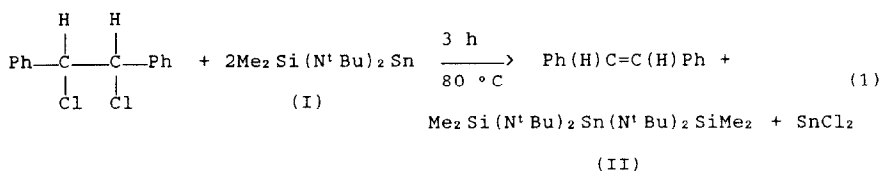
Wie wir in der Vergangenheit zeigen konnten, lässt sich das cyclische Bis(amino)stannylen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn}$ (I) vorteilhaft als Halogenabstraktionsmittel gegenüber Elementhalogeniden wie PCl_3 , R_2PCl_2 oder R_2SnCl_2 verwenden, wobei die jeweiligen Elementhalogenide reduziert werden und I unter Bildung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SnCl}_2$ oxidiert wird [2–4]. Wir haben nun unsere Untersuchungen auch auf Halogenkohlenwasserstoffe ausgedehnt, wobei uns insbesondere 1,2-Dihalogenethane und substituierte Derivate in bezug auf ihre mögliche Überführbarkeit in Ethen bzw. dessen Derivate interessierten. In exemplarischen Reaktionen von I mit ausgesuchten 1,2-Dihalogenethanen beschäftigte uns sowohl der Einfluss des Halogens auf die Reaktionsbedingungen als auch die Stereospezifität der Reaktion. In zwei Versuchen haben wir auch die Fähigkeit des Stannylens I zur Insertion in Kohlenstoff–Halogenbindungen getestet, eine Reaktion, die für “freie Stannylene” typisch ist [5].

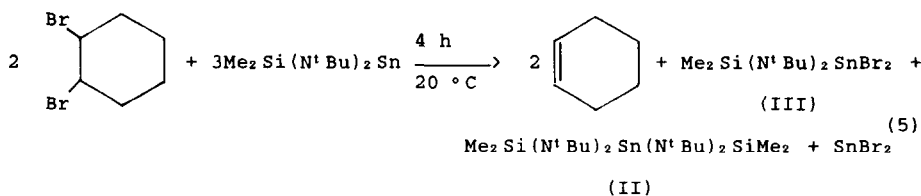
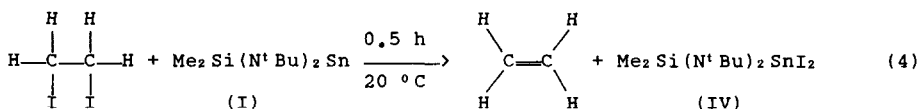
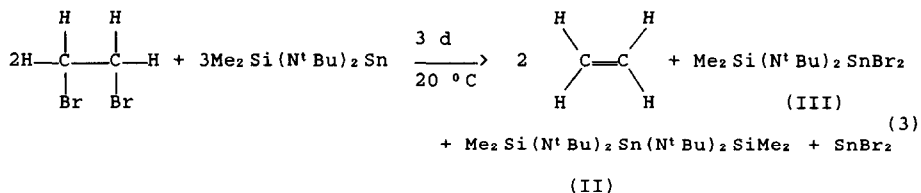
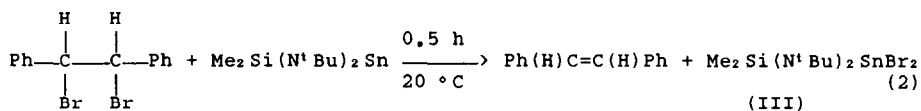
Zur Reaktion von I mit 1,2-Dihalogenethan und Derivaten

Das Bis(amino)stannylen I reagiert entsprechend den Gln. 1–5 im gewünschten Sinne: die 1,2-Dihalogenethane werden in Ethen oder die entsprechenden Ethen-derivate überführt, wobei in allen Fällen eine Oxidation des Zinnatoms erfolgt.

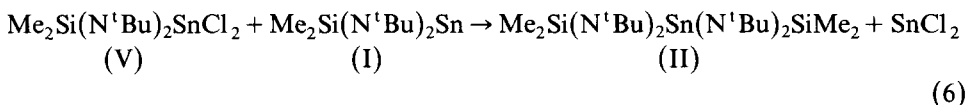
Das Ethen wurde IR-spektroskopisch nach Abtrennen in der Gasphase, die übrigen Ethenderivate über ^1H -NMR-Spektroskopie identifiziert.

Wie aus dem Vergleich der Reaktionen zu ersehen, laufen diese Umsetzungen unterschiedlich schnell ab, bzw. sind auch die Oxidationsprodukte des Stannylens verschieden. Je länger die Reaktionsdauer, bzw. je höher die Reaktionstemperatur (Gl. 1), um so weniger des erwarteten Bis(amino)dihalogenstannans entsteht. Die





Erklärung für diesen Befund ist sehr einfach: das Bis(amino)dichlorstannan V ist bei höherer Temperatur bzw. längerer Reaktionszeit gegenüber dem Stannylen instabil und wandelt sich entsprechend Gl. 6 in die Spiroverbindung II unter gleichzeitiger Abscheidung des im organischen Lösungsmittel unlöslichen Zinn(II)chlorids um [2].



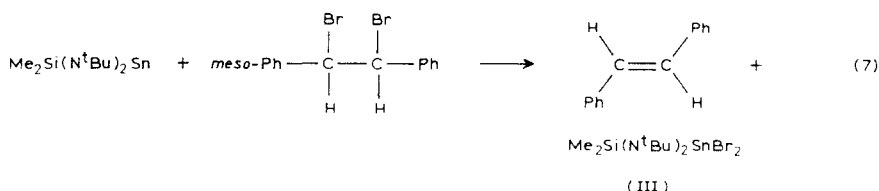
Bei den zu V homologen Verbindungen III und IV muss man eine ähnliche Reaktivität gegenüber I annehmen, was durch die in Reaktion (3) und (5) gefundene Spiroverbindung II und das Zinn(II)bromid belegt wird. II lässt sich ^1H -NMR-spektroskopisch und über die physikalischen Konstanten einfach charakterisieren, während SnCl_2 bzw. SnBr_2 über Röntgenpulveraufnahmen identifiziert wurden [6]. Die ausschliessliche Bildung des Bis(amino)dihalogenstannans III und IV bei der Umsetzung von I mit 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan bzw. 1,2-Diodethan (Gl. 2 und 4) zeigt umgekehrt, dass I schneller mit dem Organylhalogenid reagiert, als mit den Bis(amino)dihalogenstannanen. Diese Konkurrenzsituation wird erst dann wichtig, wenn wie bei der Umsetzung von 1,2-Dichlor-1,2-diphenylethan mit I höhere Temperaturen erforderlich sind (Gl. 1), oder wie bei den Reaktionen von I mit

1,2-Dibromethan bzw. 1,2-Dibromcyclohexan längere Reaktionszeiten zur völligen Umsetzung der Edukte benötigt werden (Gln. 3 und 5). Bedingt durch das besondere Reaktionsverhalten von I in den Reaktionen (1), (3) und (5) ist es nötig, in diesen Fällen zur völligen Umsetzung einen molaren Überschuss von I gegenüber den 1,2-Dihalogenethanen einzusetzen.

Beim Vergleich der Reaktionen (1) und (2) bzw. (3) und (4) fällt auf, dass die Derivate der schwereren Halogene bereitwilliger reagieren als die der leichteren, was aus den Reaktionszeiten zu entnehmen ist. Ausser durch ^1H -NMR-Spektroskopie lässt sich der Fortgang der Reaktion auch einfach an Farbänderungen erkennen: in allen Fällen geht die Farbe der benzolischen Reaktionslösung mit fortschreitender Zeit von orange nach gelb bzw. farblos über, was mit der Abnahme der Konzentration des roten freien Stannylens I [7] zusammenhängt.

Ausser durch die Halogenatome wird die Geschwindigkeit der Reaktion noch durch die organischen Substituenten an den Kohlenstoffatomen des Ethans beeinflusst. Vergleicht man Gl. 2 mit Gl. 3 wird augenscheinlich, dass Phenylgruppen gegenüber dem Wasserstoff als Substituent eine Bromabspaltung begünstigen. Auch die "Einbindung" eines Dibromethans in einen Cyclus erhöht die Bereitwilligkeit der Bromübertragung auf das Zinnatom in I (siehe Reaktionszeit von Gl. 5) gegenüber dem reinen Dibromethan. Die Steigerung der Reaktivität in der Reihe $\text{H} < \text{CH}_2\text{--CH}_2 < \text{C}_6\text{H}_5$ lässt auf die Wichtigkeit von mesomeren Effekten in den Reaktionszwischenstufen zwischen I und 1,2-Dihalogenethanen schliessen.

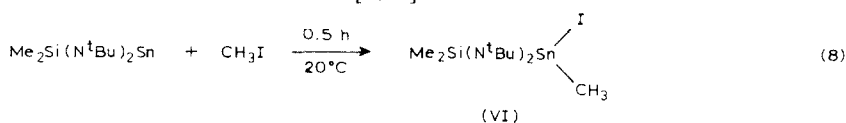
Um einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion zwischen I und 1,2-Dihalogenalkanen zu erhalten, haben wir äquimolar *meso*-Dibrom-1,2-diphenylethan mit I umgesetzt. Bei einer synchronen Bromübertragung auf das Zinnatom in I sollte in einer stereospezifischen Reaktion *cis*-Stilben als Reaktionsprodukt entstehen. Alle Vorgänge, bei denen mehr als ein Reaktionsschritt zu diskutieren ist, sollten das thermodynamisch stabilere *trans*-Stilben liefern. Wie die spektroskopische Auswertung der Reaktionsprodukte ergab, findet man ausschliesslich *trans*-Stilben (Gl. 7).

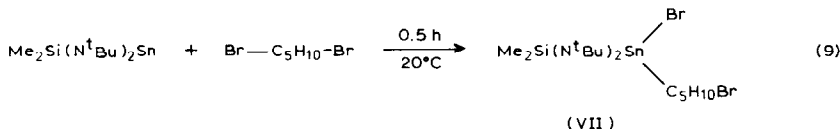


Es folgt aus diesem Befund, dass eine synchrone Bromübertragung auszuschliessen ist. Sowohl radikalische als auch ionische Zwischenstufen in Analogie zu Carbenreaktionen [8] sind daher zu diskutieren.

Zur Insertion von I in Kohlenstoffhalogenbindungen

Das Bis(amino)stannylene I insertiert in die Halogenkohlenstoffbindung des Methyljodids (Gl. 8) bzw. des 1,5-Dibrompentans (Gl. 9) bereits bei Raumtemperatur in einer raschen Reaktion [9,10].





Die Additionsprodukte VI und VII liefern korrekte Elementaranalysen und können ^1H -NMR-spektroskopisch zweifelsfrei charakterisiert werden. Bei der Reaktion von I mit dem Dibrompentan erfolgt unter den gewählten Bedingungen, die Insertion nur in eine der beiden C–Br-Bindungen. Das Bis(amino)stannylen I verhält sich in diesen Reaktionen analog wie das von Lappert und Mitarbeitern synthetisierte Bis(organyl)stannylen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}$ [5] bzw. das Bis(amino)stannylen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$ [10]. Dieser Sachverhalt ist insofern bemerkenswert, da polare C–X-Bindungen natürlich auch an die Sn–N-Bindung von I addieren können unter Erhalt der Oxidationsstufe +2 am Zinnatom (ausführliche Diskussion hierzu siehe Lit. [7]).

Ausblick

Wie gezeigt, eignet sich das Bis(amino)stannylen I zur Halogenabstraktion aus Halogenkohlenwasserstoffen. Die Bildung der Ethenderivate erfolgt bei "milden" Bedingungen, besonders bei Verwendung von Iod als Halogensubstituent. Nach unseren vorläufigen Erfahrungen ist die vorgestellte Methode allgemein anwendbar, und kann bei speziellen Syntheseproblemen von Nutzen sein.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff als Schutzgas in Stockschen Vakuumapparaturen durchgeführt. NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Fourier, 80 MHz); die δ -Werte in ppm (in Klammern Multiplizität, Integration und H-Bindung) sind gegenüber internem Tetramethylsilan angegeben. IR-Spektren: Perkin–Elmer Spectrophotometer 597. Pulverguinier-Kameras der Firma Philips. C,H,N-Analysen führte die Firma Beller, Göttingen, durch.

*Umsetzung von 1,2-Dichlor-1,2-diphenylethan mit 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 λ^2 -diazasilastannetidin (I)*

Zu einer Lösung von 0.94 g (3.74 mmol) 1,2-Dichlor-1,2-diphenylethan [11] in 2 ml Benzol werden unter Rühren 0.96 ml (3.74 mmol) I [12] gegeben. Nach 8 h bei Raumtemperatur können die Edukte im ^1H -NMR unverändert nachgewiesen werden. Nach 3 h Kochen unter Rückfluss ist die Reaktion jedoch abgeschlossen. *trans*-Stilben kann aufgrund der Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum erkannt werden [13]. Das ausgefallene Zinn(II)chlorid wird röntgenographisch charakterisiert [6], während die Spiroverbindung II bei 110 °C/0.01 Torr durch Sublimation im Vakuum abgetrennt (1.86 g (96%)) und als solche identifiziert werden kann [12].

*Umsetzung von 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan und von 1,2-Diiodethan mit I: Darstellung von 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-4,4-dibrom- (III) und von 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-4,4-diiod-1,3,2,4-diazasilastannetidin (IV)*

Zu einer Suspension von 0.62 g (2 mmol) *meso*-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan [14] bzw. einer Lösung von 0.563 g (2 mmol) 1,2-Diiodethan in jeweils 5 ml Benzol

tropft man eine Lösung von 0.51 ml (2 mmol) I in 2 ml Benzol. Innerhalb einer halben Stunde verändert sich die Farbe der Lösung von orange nach gelb im Falle des Diphenylethaneduktes. Das bei der Reaktion mit Diiodethan entstehende Ethylen wird in einer Kühlfalle, die sich in flüssigem Stickstoff befindet, ausgefroren. Das *trans*-Stilben kann im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches einwandfrei charakterisiert werden [13]. Nach Einengen der Lösungen erhält man durch Sublimieren im Vakuum 0.79 g (82.5%) III und 0.87 g (76%) IV. Das in der Kühlfalle ausgefrorene Ethylen wird in eine Gaszelle überführt und über das IR-Spektrum erkannt.

Physikalische Daten von III. Fp 53°C , Sbl.p. $50^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$. Anal.: Gef.: C, 27.81; H, 5.33; N, 5.60. $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2\text{SiSn}$ (478.92) ber.: C, 25.08; H, 5.05, N, 5.85%. $^1\text{H-NMR}$ (Benzol, 28°C): 0.25 (s, 6H, SiCH_3), 1.16 (s, 18H, CCH_3). Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef.: 423.

Physikalische Daten von IV. Fp 59°C , Sbl.p. $55^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$. Anal.: Gef.: C, 21.12; H, 4.62; N, 4.85. $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{I}_2\text{N}_2\text{SiSn}$ (572.92) ber.: C, 20.96; H, 4.22; N, 4.89%. $^1\text{H-NMR}$ (Benzol, 28°C): 0.36 (s, 6H, SiCH_3), 1.20 (s, 18H, CCH_3). Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef.: 533.

Umsetzung von 1,2-Dibromethan mit I

Zu einer Lösung von 0.172 ml (2.0 mmol) 1,2-Dibromethan in 5 ml Benzol tropft man 2 ml einer 1 molaren Lösung von I in Benzol. Die Lösung wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt, während der Fortgang der Reaktion über $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Lösung überprüft wird. Nach diesen 3 d ist die gesamte Menge an I aufgebraucht. Aus den Integrationsverhältnissen ergibt sich folgendes Molverhältnis: 1,2-Dibromethan/II/III = 0.93/1.00/0.814 (was zur Formulierung von Gl. 3 führt). Zinndibromid fällt aus und kann über Röntgenpulveraufnahmen charakterisiert werden [6]. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels und des nicht umgesetzten 1,2-Dibromethans können II und III durch wiederholte fraktionierte Sublimation getrennt werden. Die Ausbeute an III beträgt hierbei 0.087 g (38%) (Charakterisierung siehe weiter oben). Das bei der Reaktion entstehende Ethylen kann wieder in einer Kühlfalle ausgefroren und IR-spektroskopisch erkannt werden.

Umsetzung von 1,2-Dibromcyclohexan mit I

Eine Lösung von 0.27 ml (2 mmol) 1,2-Dibromcyclohexan [15] in 5 ml Benzol wird mit 2 ml einer 1 molaren Lösung von I vermischt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe der Lösung von orange nach hellgelb umschlägt. Nach $^1\text{H-NMR}$ ist I völlig umgesetzt und neben Cyclohexen, II und III entstanden. Das ausgefallene Zinn(II)bromid wird röntgenographisch charakterisiert [6]. Nicht-umgesetztes 1,2-Dibromcyclohexan, Cyclohexen und Lösungsmittel werden abkondensiert und verbleibendes II und III fraktioniert sublimiert. Die Ausbeute an II beträgt 0.509 g (50% bezogen auf I) die an III 0.22 g (42% bezogen auf I).

*1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-4-iod-4-methyl-1,3,2,4-diazasilastannetidin (VI)*

Zu einer Lösung von 0.125 ml (2 mmol) Iodmethan in 5 ml Benzol werden 2 ml einer einmolaren Lösung von I getropft. Es wird noch 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe der Lösung vollends von orange nach hellgelb umschlägt. Nach Abkondensieren erhält man VI als hellgelben Feststoff, der durch Sublimation bei $40^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$ gereinigt wird. Die Ausbeute an VI beträgt 0.777 g (84%).

Physikalische Daten von VI. Fp 39°C, Sbl.p. 40°C/0.001 Torr. Anal.: Gef.: C, 28.50; H, 5.94; N, 6.24. $C_{11}H_{27}IN_2SiSn$ (461.05) ber.: C, 28.66; H, 5.90; N, 6.08%. 1H -NMR (Benzol, 28°C): 0.30 (s, 3H, Si-CH₃), 0.40 (s, 3H, Si-CH₃), 0.95 (s, 3H, Sn-CH₃), 1.17 (s, 18H, C-CH₃). Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 434.

*1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-4-brom-4-(ϵ -brom)pentyl-1,3,2,4-diazasilastannetidin (VII)*

Eine Lösung von 0.27 ml (2 mmol) 1,5-Dibrompentan in 5 ml Benzol wird tropfenweise mit 2 ml einer einmolaren Lösung von I in Benzol versetzt und anschliessend 0.5 h gerührt. Nach 1H -NMR ist die Reaktion zu VII quantitativ. Nach Einengen der Lösung fällt VII als weisser Feststoff an, der aus Ether bei -30°C umkristallisiert wird. Die Ausbeute an VII beträgt 0.693 g (63%).

Physikalische Daten von VII. Fp 23–25°C. Anal.: Gef.: C, 34.57; H, 6.51; N, 5.55. $C_{15}H_{34}Br_2N_2SiSn$ (549.05) ber.: C, 32.81; H, 6.24; N, 5.10%. 1H NMR (Benzol, 28°C): 0.33 (s, 3H, Si-CH₃), 0.44 (s, 3H, Si-CH₃), 1.20 (s, 18H, C-CH₃); 1.46 (m, 8H, -CH₂-); 2.92 (t ($^3J(^1H-^1H)$ 6.3 Hz), 2H, CH₂Br). Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 551.

Literatur

- 1 Cyclische Diazastannylene XXIV: M. Veith, M. Jarczyk und V. Huch, Chem. Ber., im Druck.
- 2 M. Veith, O. Recktenwald und E. Humpfer, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 14.
- 3 M. Veith, V. Huch, J.P. Majoral, G. Bertrand und G. Manuel, Tetrahedron Lett., 24 (1983) 4219.
- 4 M. Veith, M. Grosser und V. Huch, Z. Anorg. Allg. Chem., 513 (1984) 89.
- 5 M.J.S. Gynane, M.F. Lappert und S.J. Miles, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1977) 2009.
- 6 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 46 Sn[Cl] (1972) 203 und 374.
- 7 M. Veith, Angew. Chem., 99 (1987) 1; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 1.
- 8 W. Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press, New York, 1971.
- 9 M. Veith und H. Feuerhake, unveröffentl. Ergebnisse: auch eine Reihe anderer Alkylidide und -bromide können mit I erfolgreich zu den entsprechenden Additionsprodukten umgesetzt werden.
- 10 M.F. Lappert, M.C. Misra, M. Onyszuk, R.S. Rowe, P.P. Power und M.J. Slade, J. Organomet. Chem., 330 (1987) 31.
- 11 P. Pfeifer und B. Eistert, J. Prakt. Chem. [2], 124 (1930) 168.
- 12 M. Veith, Angew. Chem., 87 (1975) 287; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 263.
- 13 D.Y. Curtin, H. Gonen und B.A. Shoulders, Chem. Ind., (1958) 1205.
- 14 L.J. Smith und L. Falkhof, Org. Synth. Coll., Vol. III (1955) 350.
- 15 H.R. Snyder und L.A. Brooks, Org. Synth. Coll., Vol. II (1950) 171.