

Journal of Organometallic Chemistry, 236 (1982) 53–60
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE VON SULFINSÄUREIMIDAMIDOSTANNANEN

DIETER HÄNSSGEN und REINHARD STEFFENS

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, D-5300 Bonn (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. April 1982)

Summary

N-Lithiomethanesulfonicacidimide amides of the general composition $\text{MeS}(\text{NR})\text{NRLi}$ (II) are prepared by addition of methyllithium to sulfur diimides $\text{RN}=\text{S}=\text{NR}$ (I) ($\text{R} = t\text{-Bu}$ or SiMe_3). The corresponding reaction with $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{SnMe}_3$ yields the *N*-lithio salt $(\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}=\text{S}=\text{N})\text{Li}$ (III) and tetramethylstannane; addition compounds are not formed. Methatetical reactions of II with chlorostannanes, Me_3SnCl or Me_2SnCl_2 , leads to the formation of the sulfonicacidimideamidostannanes $\text{MeS}(\text{NR})\text{NRSnMe}_3$ (IV) and $\text{MeS}(\text{NR})\text{-NRSnClMe}_2$ (Va), respectively.

Zusammenfassung

N-Lithio-methansulfinsäureimidamide der allgemeinen Zusammensetzung $\text{MeS}(\text{NR})\text{NRLi}$ (II) wurden durch Addition von Lithiummethyl an Schwefeldiimide $\text{RN}=\text{S}=\text{NR}$ (I) ($\text{R} = t\text{-Bu}$ oder Me_3Si) hergestellt. Die entsprechende Reaktion mit $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{SnMe}_3$ liefert keine Additionsverbindungen, sondern unter Spaltung einer Zinn-Stickstoffbindung das Lithiumsalz $(\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}=\text{S}=\text{N})\text{Li}$ (III) und Tetramethylstannan. Doppelte Umsetzung von II mit Chlorstannanen Me_3SnCl oder Me_2SnCl_2 führt zur Bildung der Sulfinsäureimidamidostannane $\text{MeS}(\text{NR})\text{NRSnMe}_3$ (IV) bzw. $\text{MeS}(\text{NR})\text{NRSnClMe}_2$ (Va).

Einleitung

Sulfinsäureimidamidostannane wurden erstmals durch Addition von Tetramethylstannan und Hexamethyldistannan an Di-*p*-tosylschwefeldiimid synthetisiert (Gl. 1) [1].

Für eine unter Spaltung der Zinn-Kohlenstoffbindung verlaufende 1,2-dipolare Addition ist die ausreichende Polarität des $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Heterokumulensystems Voraussetzung, die nach unseren Untersuchungen lediglich im Falle

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN II BIS Va

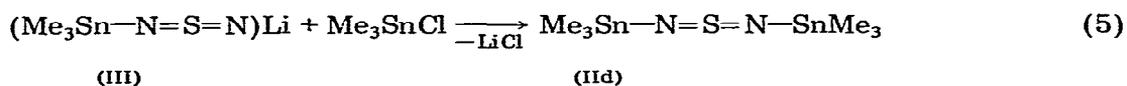
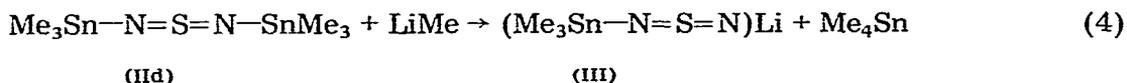
| Verbind- dung | NMR | | NMR | | $J(^1\text{H}C^{117/119}\text{Sn})$ (Hz) | $\delta(^{119}\text{Sn})^b$ (ppm) | MS ^c $M^+-\text{CH}_3$ m/e (% rel. Int.) | IR ^d (ν in Auswahl) (cm^{-1}) |
|------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|---|--------------------------------------|---|--|
| | $\delta(^1\text{H})^a$ (ppm) | C-CH ₃ | S-CH ₃ | SI-CH ₃ | | | | |
| IIa | (18 H) 1.23(s) | (3 H) 2.53(s) | — | — | — | — | — | 1225m, 1200s, 1185s, 1020m, 1000m, 960m, 920s, 825s, 750m. |
| IIb | (9 H) 1.21(s) | (3 H) 2.52(s) | (9 H) 0.025(s) | — | — | — | — | 1240s, 1080s, 850s, 830vs, 745m, 670m. |
| IIc | — | (3 H) 2.53(s) | (18 H) 0.067(s) | — | — | — | — | 1240s, 830vs, 765s, 740s, 670s, 540s. |
| III | — | — | — | (9 H) 0.380(s) | 55/57 | — | — | 1205s, 1010s, 765s, 655m, 535s, 515w. |
| IVa | (18 H) 0.850(s) | (3 H) 2.53(s) | — | (9 H) 0.367(s) | 54/57 | -46.4(s) | 339(50.7) | 2950s, 2900s, 2860s, 1360s, 1185s, 530m, 495m. |
| IVb | (9 H) 1.23(s) | (3 H) 2.25(s) | (9 H) 0.075(s) | (9 H) 0.375(s) | 54/57 | -22.9(s) | 354(53.3) | 2950vs, 2900vs, 1360s, 1240vs, 1195vs, 535vs, 500vs. |
| IVc | — | (3 H) 2.17(s) | (18 H) 0.100(s) | (9 H) 0.333(s) | 55/58 | -5.88(s) | 371(100) | 1250s, 1080s, 960s, 835vs, 535m, 505w. |
| Va | (18 H) 1.28(s) | (3 H) 2.45(s) | — | (6 H) 0.900(s) | 73/75 | — | 359(15.7) | 1190vs, 980vs, 845s, 770s, 720s, 550m, 515m. |

^a In CH_2Cl_2 gegen int. TMS. ^b In C_6D_6 gegen Me_4Sn . ^c Fragmente der höchsten beobachtbaren Massenzahlen, angegeben für das Nuklid ^{120}Sn . ^d Aufgenommen zwischen KRS-5-Fenster; IIa-III und Va in Nujol-Suspension, IVa-IVc als Film.

Nach den Ergebnissen der Kryoskopie sind IIa—IIc assoziiert. In Benzol findet man Molekülmassen, die dem 2.5- bis 3-fachen der monomeren Formel-einheit entsprechen (Tab. 2). Über die Konstitution in der Gasphase können keine Aussagen gemacht werden, da unter den Bedingungen der Massenspektroskopie (Elektronenstossmethode) als Folge von Zersetzungserscheinungen nur rearrangement peaks registriert werden.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IIa und IIc zeigen nur ein Signal für die an Stickstoff gebundenen *t*-Butyl- bzw. Trimethylsilyl-Protonen (Tab. 1), so dass ihre Konstitution zweckmässig durch eine die Bindungsäquivalenz der *N*-Atome symbolisierende Formel II beschrieben werden sollte. Auffallendes Merkmal aller Spektren ist ferner die durch Austauschphänomene bedingte grosse Signalfbreite der an Schwefel gebundenen Methylprotonen. Die Beweglichkeit der *S*-Methylprotonen zeigt sich u.a. auch bei den Umsetzungen von IIa—IIc mit Lithiummethyl, die unter Deprotonierung der *S*-Methylgruppe und Methanabspaltung Dilithiumaddukte ergeben*.

Einen andersartigen Verlauf nimmt die Reaktion von Lithiummethyl mit $\text{Me}_3\text{Sn-N=S=N-SnMe}_3$ (IIId). Unter Spaltung einer Zinn-Stickstoff-Funktion und Methylierung der Me_3Sn -Gruppe entstehen Tetramethylstannan und das *N*-Lithio-*N'*-trimethylstannylschwefeldiimid (III).



Verbindung III bildet blassgelbe Kristalle von typischem Salzcharakter: sie ist unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln und zersetzt sich bei Temperaturen $> 180^\circ\text{C}$ ohne zu schmelzen. Für die vorgeschlagene Konstitution spricht die Umsetzung mit Chlortrimethylstannan nach Gl. 5, die in 88%iger Ausbeute das Stannylschwefeldiimid IIId liefert.

Reaktion von N-Lithiomethansulfinsäureimidamiden (IIa—IIc) mit Chlorstannanen

Chlortrimethylstannan reagiert mit IIa—IIc bereits bei Raumtemperatur exotherm zu den Methansulfinsäureimidamidostannanen (IVa—IVc), die nach Vakuumdestillation des Reaktionsgemisches als farblose, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln gut lösliche Flüssigkeiten erhalten werden. Dichlordimethylstannan verhält sich nur monofunktionell und bildet mit IIa das kristalline, ebenfalls gut lösliche Chlorstannan-Derivat (Va).

Kryoskopische Molmassebestimmungen (Tab. 2) und die Ergebnisse der Massenspektroskopie (Tab. 1) belegen, dass IVa—IVc sowohl in Lösung als auch in der Gasphase ohne Ausnahme monomer vorliegen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spek-

* D. Hänssgen und R. Steffens, in Vorbereitung.

TABELLE 2
ANALYSEN, AUSBEUTEN UND EIGENSCHAFTEN DER VERBINDUNGEN II BIS Va

| Verbin- dung | Summenformel | Molmasse ^a Gef. (ber.) | Analysen (Gef. (ber.)) (%) | | | Ausbeute (%) | Schmelz- punkt (°C) | Siede- punkt (°C/mbar) |
|-----------------|--|--------------------------------------|----------------------------|------------------|----------------------|-----------------|---------------------------|------------------------------|
| | | | C | H | N | | | |
| IIa | C ₉ H ₂₁ LiN ₂ S | 479.2 (196.3) | 55.09 (55.07) | 10.70 (10.78) | 14.38 (14.27) | 76.6 | 76-80 | 110/0.1 |
| IIb | C ₈ H ₂₁ LiN ₂ SSi | 724.0 (212.4) | 45.26 (45.20) | 9.93 (9.88) | 12.96 (13.18) | 61.0 | 48-54 | 108/0.1 |
| IIc | C ₇ H ₂₁ LiN ₂ SSi ₂ | 589.0 (228.4) | 37.04 (36.81) | 9.23 (9.27) | 12.23 (12.26) | 96.0 | 75-78 | 107/0.2 |
| III | C ₃ H ₉ LiN ₂ SSn | — | 15.52 (15.60) | 3.85 (3.90) | 13.07 (12.14) | 74.5 | 180-185 (Zers.) | — |
| IVa | C ₁₂ H ₃₀ N ₂ SSn | 345.1 (353.1) | 40.52 (40.82) | 8.49 (8.56) | 7.85 (7.93) | 85.5 | — | 75/0.01 |
| IVb | C ₁₁ H ₃₀ N ₂ SSiSn | 362.5 (369.1) | 35.66 (35.76) | 8.20 (8.12) | 7.65 (7.58) | 80.0 | — | 67/0.05 |
| IVc | C ₁₀ H ₃₀ N ₂ SSi ₂ Sn | 384.3 (385.3) | 31.22 (31.17) | 7.67 (7.85) | 7.31 (7.27) | 88.5 | — | 66/0.02 |
| Va | C ₁₁ H ₂₇ ClN ₂ SSn | 458.0 (373.2) | 35.18 (35.37) | 7.16 (7.23) | Cl 9.44 (9.51) | 72.0 | 54 | 104/0.01 |

^a Kryoskopisch in Benzol.

gen nahe, dass höher koordinierte Zinn-Spezies im Verlaufe von Redistributionsreaktionen nicht nur in Form von "Stosspaaren" existent sind, sondern als echte Zwischenprodukte eine gewisse Lebensdauer besitzen [6–8].

Experimentelles

Analytische und spektroskopische Untersuchungen. Mikroelementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn. Molmassen: Kryoskopisch mit einem Gerät der Fa. Normag, Hofheim/Taunus. IR-Spektren: Perkin–Elmer, Typ 457. NMR-Spektren: ^1H : Varian EM 360 und EM 390; ^{119}Sn : Varian FT 80–A. Massenspektren: GC-MS-Einheit Typ 9000 S, LKB.

Allgemeine Arbeitsbedingungen. Alle Operationen wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Argon ausgeführt; Reinigung und Trocknung der eingesetzten Lösungsmittel erfolgten nach bekannten Verfahren.

Ausgangssubstanzen. Lithiummethyl, Chlortrimethylstannan und Dichlordimethylstannan waren Handelsprodukte. Die eingesetzten Schwefeldiimide wurden in Anlehnung an literaturbekannte Verfahren hergestellt: $t\text{-Bu-N=S=N-t-Bu}$ [9], $t\text{-Bu-N=S=N-SiMe}_3$ [10], $\text{Me}_3\text{Si-N=S=N-SiMe}_3$ [10], $\text{Me}_3\text{Sn-N=S=N-SnMe}_3$ [11].

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der *N*-Lithio-methansulfinsäureimidamide IIa–IIc

20 mmol der Schwefeldiimid-Komponente werden in 40 ml Ether gelöst, auf -50°C gekühlt und 20 mmol Lithiummethyl (1.6 molare Lösung in Ether) unter Rühren zugetropft. Man lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt noch eine Stunde. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgedampft und der verbleibende Rückstand fraktionierend destilliert. Siedepunkte und Ausbeuten s. Tab. 2.

Reaktion von $\text{Me}_3\text{Sn-N=S=N-SnMe}_3$ (II_d) mit Lithiummethyl

20 mmol II_d und 20 mmol Lithiummethyl werden wie zuvor beschrieben zur Reaktion gebracht, wobei $(\text{Me}_3\text{Sn-N=S=N})\text{Li}$ (III) analysenrein ausfällt. Fraktionierte Destillation der Reaktionslösung ergibt 1.46 g (41% d.Th.) Me_4Sn .

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Methansulfinsäureimidamidostannane IVa–IVc und Va

20 mmol der *N*-Lithioverbindungen IIa–IIc werden in 40 ml Ether gelöst und 20 mmol der Zinnkomponente in 40 ml Ether gelöst bei Raumtemperatur unter Rühren zugetropft. Nach einer Stunde wird vom ausgefallenen LiCl abdekantiert und die Reaktionslösung fraktionierend destilliert. Siedepunkte und Ausbeuten s. Tab. 2.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Sachbeihilfe.

Literatur

- 1 D. Hänssgen und W. Roelle, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 269.
- 2 O.J. Scherer und R. Schmitt, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P11.
- 3 G.P. van der Kelen, *Nature (London)*, 193 (1962) 1069.
- 4 N.A. Matwiyoff und R.S. Drago, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 337.
- 5 H. Schmidbaur und I. Ruidisch, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 599.
- 6 A.G. Davies, P.G. Harrison, J.D. Kennedy, R.J. Puddephatt, T.N. Mitchell und W. Mc Farlane, *J. Chem. Soc.*, 1969 (A), 1136.
- 7 J.D. Kennedy, *J. Mol. Struct.*, 31 (1976) 207.
- 8 E.V. van den Berghe und G.P. van der Kelen, *J. Mol. Struct.*, 20 (1974) 147.
- 9 D.H. Clemens, A.J. Bell und J.L. O'Brien, *Tetrahedron Letters*, 20 (1965) 1487.
- 10 I. Ruppert, V. Bastian und R. Appel, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2329.
- 11 D. Hänssgen und W. Roelle, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) C14.