

Zur Synthese und Struktur neuer penta- und hexakoordinierter Organozinnverbindungen

K. Jurkschat, J. Kalbitz, M. Dargatz, E. Kleinpeter und A. Tzschach*

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, WB Allgemeine und Anorganische Chemie, DDR-4010 Halle (S.) / Postfach (D.D.R.)

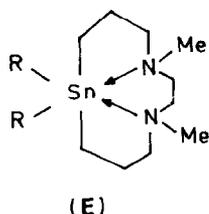
(Eingegangen den 30. November 1987)

Abstract

The reaction of the functional Grignard reagent $[\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl}]_2$, prepared from *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-bis(3-chloropropyl)ethylene diamine and magnesium, with tin tetrachloride followed by derivatisations leads to new tin heterocycles of the general type $\text{RR}'\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2]_2$ (**4–10**, $\text{R} = \text{R}' = \text{Cl, Br, I, OMe, SPh, Me, Ph}$; **11**, $\text{R} = \text{Me, R}' = \text{Cl}$; **12**, $\text{R} = \text{Me, R}' = \text{Br}$; **13**, $\text{R} = \text{Me, R}' = \text{I}$). In **4–8** the tin atoms have octahedral configurations with the carbon atoms attached to tin *trans* to each other. The tetraorganotin compounds **9** and **10** show no transannular Sn–N interactions. The nonsymmetrically substituted triorganotin compounds **11–13** exhibit ionic pentavalent structures. Their intramolecular mobility with $\Delta G_{T_c}^*$ values of 40.1 to 42.6 kJ/mol can be interpreted in terms of a partial Berry process. For the purpose of comparison, compounds of the type $[\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnMe}_2\text{R}]_2$ (**14**, $\text{R} = \text{Me}$; **15**, $\text{R} = \text{Cl}$) have been prepared and studied analogously.

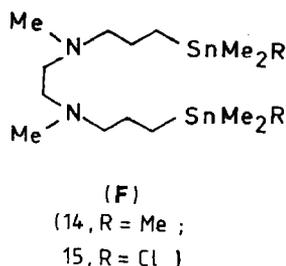
Zusammenfassung

Die Umsetzung der funktionellen Grignardverbindung $[\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl}]_2$, dargestellt aus *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(3-chloropropyl)ethylendiamin und Magnesium, mit Zinntetrachlorid und anschließender Derivatisierung liefert neuartige Zinnheterocyklen des Typs $\text{RR}'\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2]_2$ (**4–10**, $\text{R} = \text{R}' = \text{Cl, Br, I, OMe, SPh, Me, Ph}$; **11**, $\text{R} = \text{Me, R}' = \text{Cl}$; **12**, $\text{R} = \text{Me, R}' = \text{Br}$; **13**, $\text{R} = \text{Me, R}' = \text{I}$). In **4–8** sind die Zinnatome oktaedrisch konfiguriert mit den am Zinn gebundenen Kohlenstoffatomen in *trans* Position. Die Tetraorganozinnnderivate **9** und **10** zeigen keine transannulare Sn–N-Wechselwirkungen. Die unsymmetrisch substituierten Triorganozinnverbindungen **11–13** besitzen ionische, pentavalente Strukturen. Ihre intramolekulare Beweglichkeit mit $\Delta G_{T_c}^*$ -Werten von 40.1–42.6 kJ/mol ist mit einem partiellen Berry-Prozess interpretierbar.



Nr.	R	R'
4	Cl	Cl
5	Br	Br
6	I	I
7	OMe	OMe
8	SPh	SPh
9	Me	Me
10	Ph	Ph
11	Me	Cl
12	Me	Br
13	Me	I

Zu Vergleichszwecken wurden die Organozinnderivate des Typs F synthetisiert.



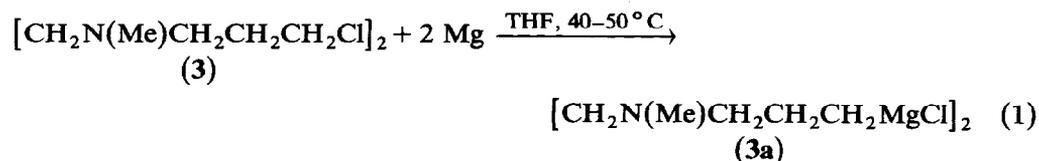
Ergebnisse und Diskussion

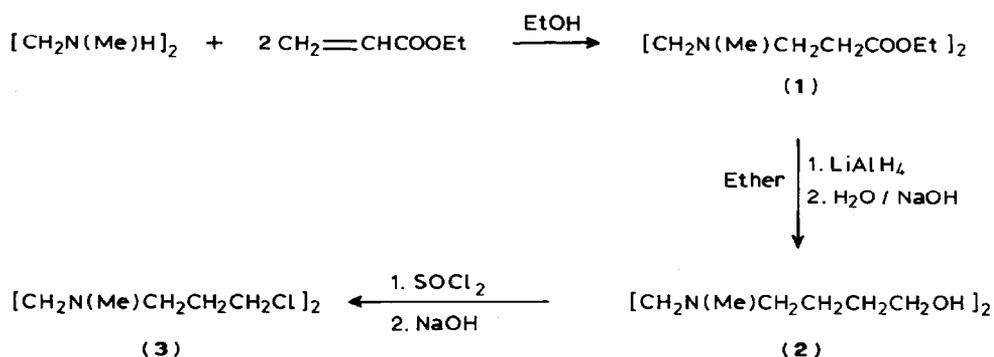
Präparative Aspekte

Die Darstellung des für die Grignardreaktion benötigten 3-Chlorpropylamins **3** erfolgt entsprechend Schema 1 nach den für die Synthese von Aminopropanolen beschriebenen Methoden [7].

N,N'-Dimethylethylenediamin reagiert in absolutem Ethanol mit Acrylsäureethylester unter NH-Addition zum funktionell substituierten Diester **1**. Dieser wird durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in den entsprechenden Alkohol **2** überführt. **2** wird mit Thionylchlorid und anschliessender Behandlung mit Natronlauge in das *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(3-chloropropyl)ethylenediamin (**3**) umgewandelt. Wegen der begrenzten Stabilität empfiehlt es sich, **3** erst unmittelbar vor der Grignardierung aus dem entsprechenden Dihydrochlorid freizusetzen.

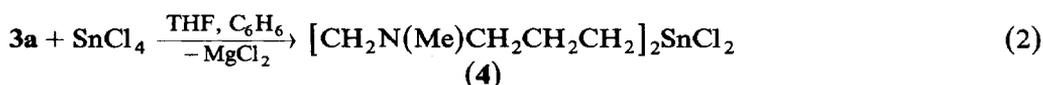
Gemäss Gl. 1 reagiert **3** in THF mit Magnesium zur difunktionellen Grignardverbindung **3a**.



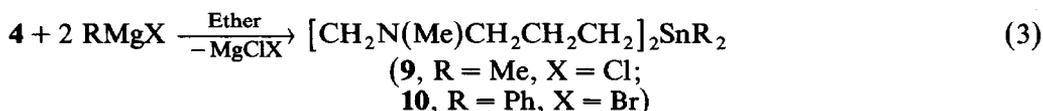


Schema 1

Die Umsetzung von **3a** mit Zinntetrachlorid führt unter Beachtung des Verdünnungsprinzips zum 1,4-Dimethyl-8,8-dichloro-1,4-diaza-8-stannatricyclo-[3.2.3.0^{1,8}0^{4,8}]undecan (**4**) (Gl. 2).

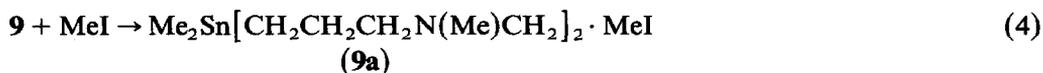


4 liefert mit Organomagnesiumhalogeniden die entsprechenden Tetraorganostannane **9** und **10** in hohen Ausbeuten (Gl. 3).

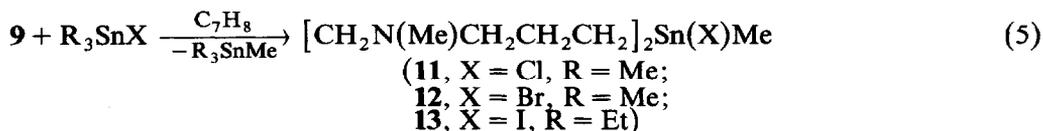


Überraschend ist die Reaktion von **4** mit Methylithium weniger eindeutig. Nach hydrolytischer Aufarbeitung zeigt das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum des Rohprodukts in CDCl₃ zwei Signale bei -5.2 und 0.7 ppm im Intensitätsverhältnis von etwa 5/4. Das Hochfeldsignal entspricht der Verbindung **9**, diese kann destillativ aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden. Der im Sumpf verbleibende Rückstand korrespondiert mit dem zweiten Signal und ist nach Analysendaten ein Dimeres oder Oligomeres. Offensichtlich sind die Sn-C-Bindungen in der hexakoordinierten Spezies **4** (siehe weitere Diskussion) so stark aktiviert, dass die Alkylierung unter Lithiumchloridabspaltung und die Sn-C-Bindungsspaltung zu Konkurrenzreaktionen werden.

Während **4** mit Methylidid keinerlei Reaktion zeigt, erfolgt in **9** augenblicklich die Quarternisierung eines Stickstoffatoms (Gl. 4).

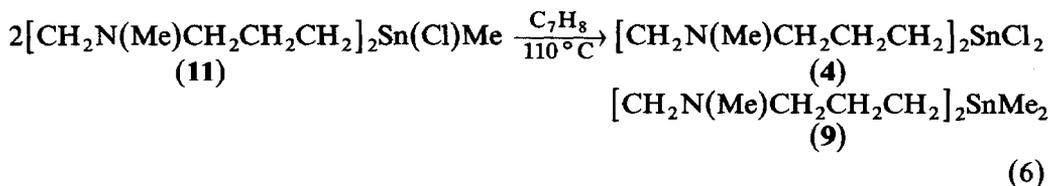


Diese Reaktion ist als präparativer Hinweis für die Abwesenheit bzw. eine nur sehr schwache Sn-N-Wechselwirkung in **9** zu werten. Mit Trimethylzinnhalogeniden ist die selektive Spaltung der exocyclischen Sn-C-Bindungen zu beobachten (Gl. 5).

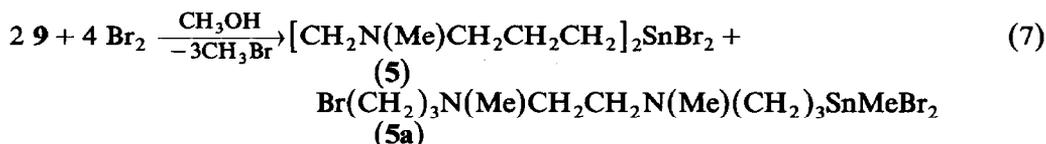


Als Nebenprodukte dieser Reaktion treten stets die Dihalogenverbindungen $[\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{SnX}_2$ (**4**, X = Cl; **5**, X = Br; **6**, X = I) auf.

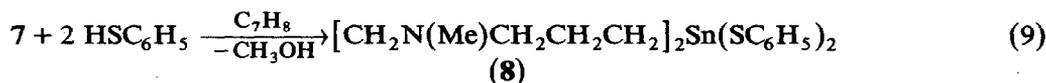
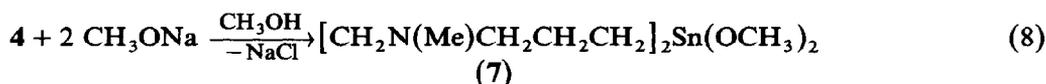
11 disproportioniert bei längerem Erhitzen in Toluol zu **9** und **4** (Gl. 6).



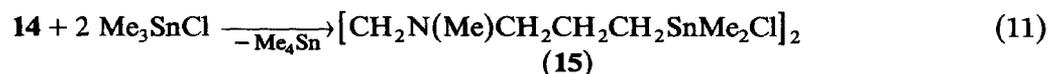
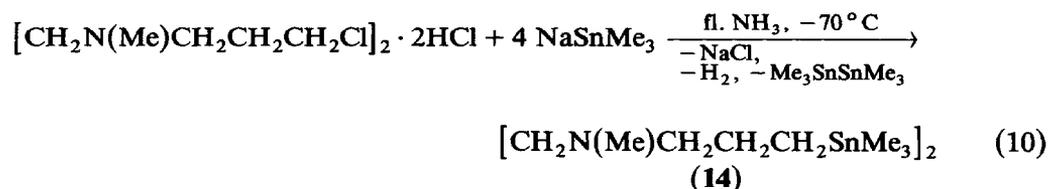
Mit Brom reagiert **9** sowohl unter Spaltung der exo- als auch der endocyclischen Sn-C-Bindungen zu den Derivaten **5** und **5a** (Gl. 7).



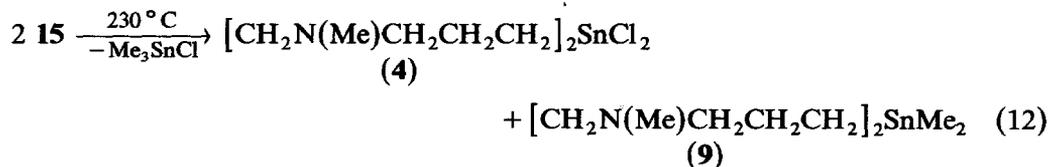
Mit Natriummethanolat wird **4** in die entsprechende Methoxyverbindung **7** überführt, die ihrerseits zur Darstellung des Thiophenolats **8** dient (Gl. 8,9).



Die für spektroskopische Vergleiche benötigten Verbindungen **14** und **15** werden durch die Umsetzung des Dihydrochlorids des Aminliganden mit Trimethylstannylnatrium und anschließende Reaktion mit Trimethylchlorstannan erhalten (Gl. 10,11).



Die thermische Behandlung von **15** führt unter Abspaltung von Trimethylchlorstannan und Cyclisierung zu **4** und **9** (Gl. 12).



Das als Primärprodukt dieser Reaktion zu erwartende **11** ist nicht isolierbar und unterliegt der bereits im Zusammenhang mit Gl. 6 diskutierten Disproportionierung.

Tabelle 1. ^1H (200.13 MHz)-NMR-Daten der Verbindungen 4–6 und 8–15

Verbindung	Lösungs- mittel	T ($^{\circ}\text{C}$)	Chemische Verschiebungen δ (ppm) ($J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten (Hz))					
			SnCH_3	SnCH_2	CH_2	NCH_2	NCH_3	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$
4	CDCl_3^a	25		1.38;1.73	1.96;2.26	2.56;2.81	2.64	2.67;2.83
	D_2O	25	0.86		1.33;1.51	2.21	2.01	2.41
5	CDCl_3	20		1.61;1.91	1.91;2.32	2.59;2.83	2.70	2.83
	CDCl_3	25		1.40;1.56	1.99;2.23	2.23;2.56	2.64	
8 ^b	CDCl_3	25	^c	0.98	1.72	2.63	2.63	2.63
	CDCl_3	25	0.07 (49.4)	1.05 (54.6)	1.91 (88.6)	2.50	2.27	2.52
10	CDCl_3	25		1.48	1.92	2.49	2.13	2.45
	CDCl_3	25	0.71 (68.6)	1.10;1.46	1.90	2.42	2.21	2.50
11	CD_2Cl_2	20	0.64 (68.7)	1.05;1.36	1.90	2.43	2.20	2.49
		-80	0.56 (68.6)	^e	^e	/	2.05;2.21	2.50
12	D_2O	25	-0.02 (59.8)	0.33;0.55	1.10;1.41	1.83;2.01	1.72	2.14
	CDCl_3	25	0.81 (67.7)	1.05;1.40	1.90	2.40	2.22	2.52
13	CD_2Cl_2	-90	0.68 (69.8)	^e	^e	/	2.10;2.22	2.50
	D_2O	25	-0.01 (60.6)	0.34;0.50	1.11;1.39	1.84;2.05	1.73	2.15
13	CDCl_3	25	0.72 (68.0)	1.10	1.89	2.47	2.21	2.55
	CD_2Cl_2	-90	0.59 (61.5)	^e	^e	/	2.08;2.23	2.50
14	D_2O	25	0.00 (61.5)	0.34;0.54	1.09;1.44	1.84;2.04	1.75	1.17
	CDCl_3	25	-0.15 (59.5)	0.56 (51.9)	1.46	2.08	2.03	2.26
15	CDCl_3	25	0.65 (61.0)	1.43	1.89	2.43	2.15	2.59

^a 500 MHz-Spektrum. ^b 80.13 MHz. ^c *o*-Ph 7.63, *m*-, *p*-Ph 7.14 ppm. ^d *o*-Ph 7.49 ppm, $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ 44 Hz, *m*-, *p*-Ph 7.29 ppm. ^e Breite, unaufgelöste Signale zwischen 0.8 und 2.0 ppm. / Mit den Signalen der NCH_3 -Protonen überlagert.

Die Verbindungen **4** – **6**, **8** sowie **11–13** und **15** sind farblose Festkörper, die sich mässig bis gut in organischen Lösungsmitteln und mit Ausnahme von **7**, **8** und **15** auch in Wasser lösen. **7**, **9**, **10** und **14** stellen dagegen farblose, destillierbare Flüssigkeiten dar.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Im folgenden werden zunächst die NMR-spektroskopischen Ergebnisse vorgestellt, anschliessend erfolgt ihre Diskussion.

¹H-NMR-Spektren (Tab. 1)

Die verschiedenen Methylenprotonen erscheinen als deutlich getrennte Multipletts. In **4–6** haben auch die Protonen innerhalb einer Methylengruppe unterschiedliche chemische Verschiebungen, während dieser Effekt für **11–13** nur teilweise und besonders in D₂O beobachtet wird.

In der Reihenfolge **4**, **11**, **9** tritt mit zunehmendem Alkylierungsgrad am Zinn eine Hochfeldverschiebung der SnCH₂-Protonen auf. Für die NCH₂-, NCH₃- und NCH₂CH₂N-Protonen ist dagegen eine Hochfeldverschiebung in der Reihenfolge **4**, **9**, **11** zu verzeichnen. Mit Ausnahme der als Singulett auftretenden NCH₃-, NCH₂CH₂N- und SnCH₃-Protonen erscheinen die SnCH₂- und NCH₂-Wasserstoffe in **14** und **15** als Triplett und die CH₂-Gruppen als Quintett, wobei eine Tieffeldverschiebung aller Resonanzen beim Übergang von **14** nach **15** erfolgt.

Die Spektren von **11–13** sind temperaturabhängig. Bei 25 °C ergeben die SnCH₃-, NCH₃- und NCH₂CH₂N-Protonen jeweils ein Singulett. Für die SnCH₂-, CH₂- und NCH₂-Protonen erscheinen breite, unaufgelöste Multipletts. Bei Temperaturerniedrigung spalten die NCH₃-Signale in zwei Resonanzen gleicher Intensität auf, während für alle Methylenprotonen unaufgelöste, teilweise überlagerte Multipletts auftreten. Die SnCH₃-Signale erscheinen dagegen unverändert als Singulett.

Die aus den Koaleszenzen der *N*-Methylsignale berechneten Freien Aktivierungsenthalpien sind in Tab. 2 zusammengestellt. Bemerkenswert ist die deutliche Verriegerung der ²*J*(¹¹⁹Sn–C–¹H)-Kopplungskonstanten von **11–13** beim Übergang von CDCl₃- in D₂O-Lösungen.

¹³C-NMR-Spektren (Tab. 3)

Bei Raumtemperatur zeigen die Spektren von **4–15** für jedes Kohlenstoffatom ein Signal, teilweise mit ¹¹⁹Sn-Kopplungen. Die chemischen Verschiebungen der Sn-

Tabelle 2

Freie Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{T_c}^*$ (kJ/mol) für den dynamischen Prozess in **11–13**

Verbindung	Lösungsmittel	T_c (°C)	$\Delta\nu$ (Hz)	$\Delta G_{T_c}^*$ (kJ/mol)
11	CD ₂ Cl ₂	–66	32.5	42.6 ± 2.0
	CD ₂ Cl ₂ /C ₅ D ₅ N	–68	46.0	41.7 ± 2.0
12	CD ₂ Cl ₂	–70	23.9	42.3 ± 2.0
13	CD ₂ Cl ₂	–78	30.8	40.1 ± 2.0
11 + 12 (1/1)	CD ₂ Cl ₂	–72	27.8	41.6 ± 2.0

Tabelle 3

 ^{13}C (50.39 MHz)-NMR-Daten der Verbindungen 4-7 und 9-15

Verbindung	Lösungsmittel	T ($^{\circ}\text{C}$)	Chemische Verschiebungen δ (ppm) ($J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten (Hz))					
			SnCH_3	SnCH_2	CH_2	NCH_2	NCH_3	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$
4 ^a	CDCl_3	25		29.8 (957)	21.1 (55.0)	57.1 (78.1)	45.8	54.4
5	CDCl_3	25		34.2 (^b)	21.8 (^b)	57.4 (^b)	47.0	54.8
6	CDCl_3	25		29.9	21.4 (56.1)	57.3 (39.6)	46.1	54.7
7	CDCl_3	25		14.0 (969)	21.7 (43.9)	56.9 (56.0)	44.9	55.0
9	CDCl_3	25	-10.4 (293)	9.0 (363)	23.7 (21.5)	58.8 (20.1)	43.1	56.4
	C_7D_8	-70	-9.6 (287)	9.6 (370)	24.0	58.9	42.8	57.0
10 ^c	CDCl_3	25	(^d)	9.5 (398)	23.9 (22.5)	59.0 (21.0)	43.6	56.7
11	CDCl_3	25	3.4 (537)	19.5 (494)	22.1 (33.0)	59.7 (33.9)	42.6	55.3
	CD_2Cl_2	-80	3.0 (559)	14.4 ^e ; 23.8 ^e (403) (581)	20.4 ^e ; 23.8 ^e	56.5 ^e ; 61.0 ^e	38.3 ^e ; 45.2 ^e	f; 56.1 ^e
12	CDCl_3	25	5.2 (490)	21.0 (481)	22.7 (33.6)	60.3 (33.6)	43.1	55.7
13	CDCl_3	25	4.4 (^b)	20.4 (436)	22.3 (33.4)	60.4 (39.9)	43.3	55.2
14	CDCl_3	25	-10.2 (320)	8.45 (362)	24.4	62.4 (31)	42.8	55.8
15	CDCl_3	25	1.0 (^b)	15.7 (^b)	21.7	59.9 (^b)	40.9	52.6

^a 22.63 MHz. ^b Nicht gemessen. ^c 20.15 MHz. ^d C_1 142.6 ppm, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ 408 Hz, C_6 136.8 ppm, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ 31.3 Hz, C_m 128.3 ppm, $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ 41 Hz, C_p nicht beobachtet. ^e Verbreitert. ^f Mit den Signalen von CD_2Cl_2 überlagert.

gebundenen Methylenkohlenstoffe werden durch das Substituentenmuster am Zinnatom beeinflusst. Halogensubstitution führt zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung dieser Signale (10.5–25.2 ppm), während der Einfluss auf die übrigen Methylengruppen und die NCH_3 -Kohlenstoffe weitaus geringer ist.

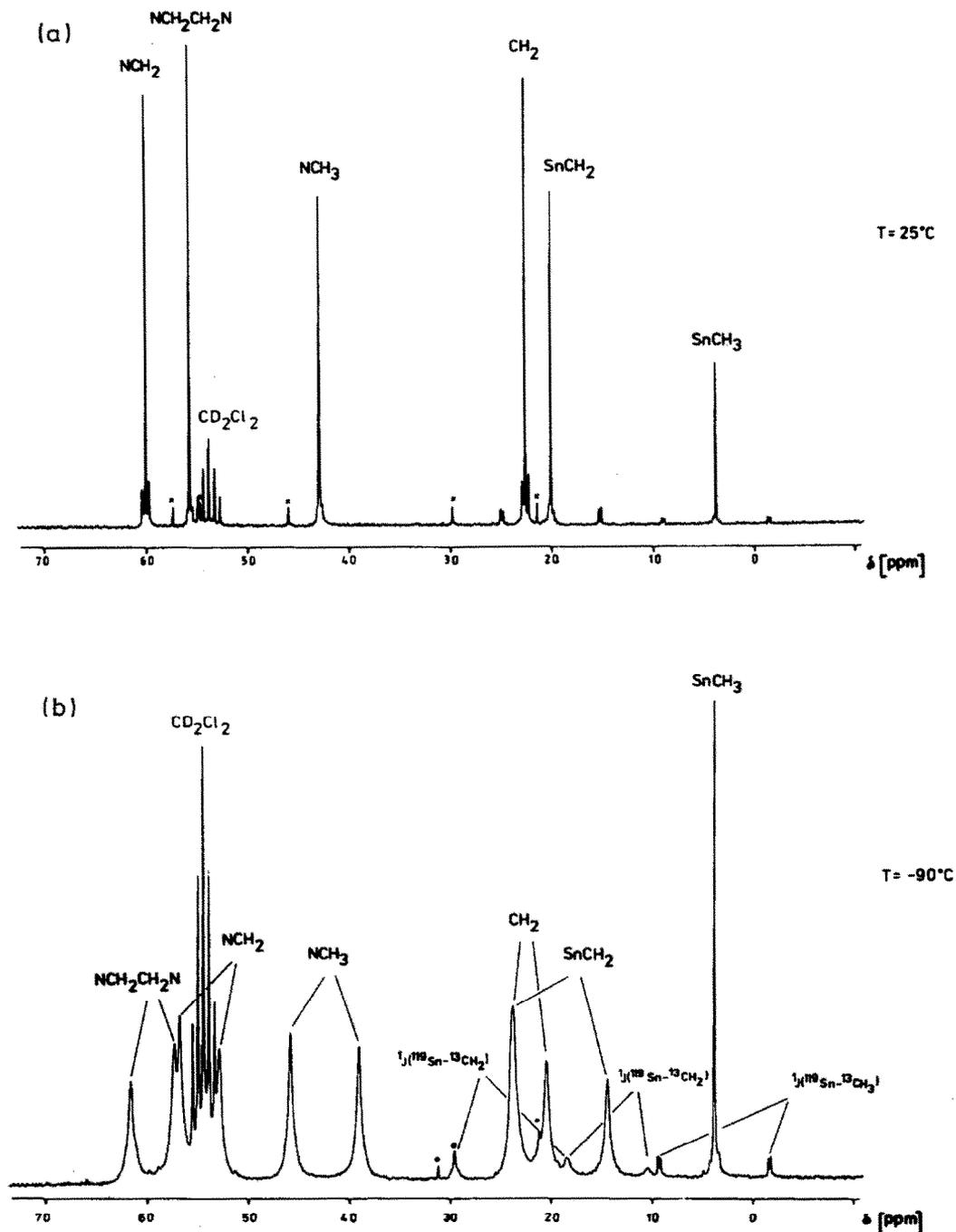


Fig. 1. ^{13}C -NMR-Spektren von **11** in CD_2Cl_2 bei (a) $T = 25^\circ\text{C}$ und (b) $T = -90^\circ\text{C}$. Die mit einem Stern gekennzeichneten Signale repräsentieren die Verunreinigungen von **11** mit Spuren von **4**.

Tabelle 4

 ^{119}Sn (74.64 MHz)-NMR-Daten der Verbindungen 4–15

Verbindung	Lösungsmittel	T (°C)	$\delta(^{119}\text{Sn})$ (ppm)
4	CDCl_3	25	-176.5
5	CDCl_3	25	-168.1
5a	CDCl_3	25	-167.6
6	CDCl_3	25	-175.2
7	CDCl_3	25	-218.0
8	CDCl_3	25	-111.2
9	CDCl_3	25	-5.4
	C_7D_8	-70	-7.3
9a	CDCl_3	25	6.7
10	CDCl_3	25	-80.5
11	$\text{CDCl}_3/\text{C}_7\text{H}_8$	25	-31.9
		-70	-32.6
12	CDCl_3	25	-13.1
13	CDCl_3	25	-18.2
14	CDCl_3	25	0.7
15	CDCl_3	25	22.4

Das Spektrum von **11** ist temperaturabhängig. Bei -80°C spalten alle Ringkohlenstoff- und die *N*-Methylsignale in jeweils zwei Resonanzen gleicher Intensität auf. Lediglich das Signal der Sn-Methylgruppe erscheint im gesamten Temperaturbereich als scharfes Singulett (Fig. 1).

^{119}Sn -NMR-Spektren (Tab. 4)

In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln zeigen die Verbindungen jeweils ein einzelnes, nahezu temperaturunabhängiges Signal. Mit zunehmender Chlorsubstitution wird eine Hochfeldverschiebung in der Reihenfolge $9 < 11 < 4$ beobachtet, während beim Übergang von **14** nach **15** eine deutliche Tieffeldverschiebung auftritt.

Konfiguration der Zinnatome in 4–15 und dynamisches Verhalten von 11–13

Aus einer Vielzahl von Arbeiten ist bekannt, dass besonders die ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie zur Bestimmung der Koordinationszahl von Organozinnverbindungen geeignet ist [8]. In der Regel ist eine Koordinationszahlerhöhung mit einer Hochfeldverschiebung des ^{119}Sn -NMR-Signals verbunden, wobei allerdings nur Verbindungen mit gleichem oder sehr ähnlichem Substituentenmuster verglichen werden sollten (z.B. R_2SnX_2 , KZ 4; $\text{R}_2\text{SnX}_2 \cdot \text{D}$, KZ 5; $\text{R}_2\text{SnX}_2 \cdot 2\text{D}$, KZ 6). Eine exakte Einhaltung dieser Regel ist für die Derivate **4–13** nicht möglich, da die ihnen vergleichbaren 1,1-disubstituierten Stannacycloundecane bisher nicht beschrieben wurden. Andererseits treten mit zunehmender Ringgröße nur noch minimale bzw. keine Abweichungen von der Geometrie offenkettiger Verbindungen auf, so dass im vorliegenden Fall entsprechende Butylzinnverbindungen als Vergleichssubstanzen herangezogen werden können. In diesem Sinne zeigen **4–8** deutliche Hochfeldverschiebungen gegenüber den tetrakoordinierten Bu_2SnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}$, $\delta(^{119}\text{Sn})$ 123 ppm [9]; $\text{X} = \text{Br}$, $\delta(^{119}\text{Sn})$ 92.1 ppm [10]; $\text{X} = \text{I}$, $\delta(^{119}\text{Sn})$ -57.0 ppm [9]; $\text{X} = \text{OPr}^i$, $\delta(^{119}\text{Sn})$ -100 ppm [9]; $\text{X} = \text{SR}$, $\delta(^{119}\text{Sn})$ 127.2 ppm [9]) sowie dem penta-

koordinierten $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ ($\delta(^{119}\text{Sn}) - 14.8$ ppm [11]) und damit die erwartete oktaedrische Konfiguration. Die $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{CH}_2)$ -Kopplungen von 957 Hz in **4** und 969 Hz in **7** sprechen für eine *trans*-Anordnung der C-Atome. Für das im Festzustand all-*trans*-konfigurierte Bis(3-dimethylaminopropyl)dichlorstannan ($\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2$, das sich lediglich durch das Fehlen der Ethylenbrücke zwischen den Stickstoffatomen von **4** unterscheidet, wurden sehr ähnliche NMR-Daten gemessen ($\delta(^{119}\text{Sn}) - 182.2$ ppm, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{CH}_2)$ 903 Hz) [12]. Vergleichbare Werte sind ebenfalls für den Bipyridyl-Komplex von Dibutyldichlorstannan, $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, mit einem berechneten C–Sn–C-Winkel von 179° bekannt [13].

Für die Tetraorganozinnverbindungen **9** und **10** sprechen die NMR-Daten dagegen eindeutig gegen das Vorliegen von intramolekularen Sn–N-Wechselwirkungen. Die ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen sind nur sehr geringfügig gegenüber denen von Me_2SnBu_2 ($\delta + 0.4$ ppm [9]) und Ph_2SnBu_2 ($\delta - 65.9$ ppm [9]) verschoben. Im Vergleich dazu zeigt das hexakoordinierte Bis[3-(2-pyridyl)-2-thienyl-*C, N*]diphenylzinn gegenüber dem tetrakoordinierten Bis(2-thienyl)diphenylzinn eine deutliche Hochfeldverschiebung von etwa 105 ppm [3]. Auch die $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ - und $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten liegen eindeutig im Bereich tetrakoordinierter Organozinnverbindungen und sind den im Stannacyclooctan $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ gefundenen Werten vergleichbar ($^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{CH}_3)$ 298, $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{CH}_2)$ 348 Hz) [14]).

Von besonderem Interesse sind Strukturuntersuchungen an den Derivaten **11–13**, die potentiell hexakoordinierte Triorganozinnverbindungen darstellen. Ein derartiger Strukturtyp wurde bisher erst an einem Beispiel nachgewiesen [15]. Die Spektren bei -80°C (langsamer Austausch) sind jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit der ionischen, pentakoordinierten Struktur **G** (Fig. 2) zuzuordnen. In dieser Anordnung besetzen die Sn- CH_2 -Kohlenstoffe sowohl eine apicale als auch eine äquatoriale Position in der trigonalen Bipyramide, was sowohl ihre beträchtliche chemische Verschiebungsdifferenz als auch den grossen Unterschied der $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ -Kopplungen von 178 Hz erklärt. Ein weiteres Argument für diesen Strukturvorschlag ist die hohe Wasserlöslichkeit von **11–13**.

Eine Aufspaltung der Ringkohlenstoffsignale wäre auch für die penta- und hexakoordinierten Strukturen **H**, **I** und **J** zu erwarten (Fig. 2). In **H** sind die Sn- CH_2 -Kohlenstoffe jedoch beide äquatorial gebunden und sollten deshalb ähnliche chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten aufweisen. Schwieriger aus Sicht der NMR-Spektroskopie ist die Unterscheidung zwischen den Strukturen **G** sowie **I** und **J**. Aufgrund des Fehlens experimentellen Vergleichsmaterials ist der Einfluss von transständigen Chlor- bzw. Stickstoffatomen auf die $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{CH}_2)$ -Kopplung schwer abschätzbar. Die ^{119}Sn -NMR-chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ und $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ favorisieren jedoch auch hier die Struktur **G**.

Ferner zeigt das ^1H -NMR-Spektrum einer äquimolaren Mischung von **11** und **12** bei -80°C nur ein scharfes Sn- CH_3 -Signal. Beim Vorliegen der Strukturen **H**, **I** und **J** wären dagegen zwei Signale zu erwarten.

Es war bisher nicht möglich, die Kristallstruktur von **11** zu ermitteln. Die aus THF/Ether gewonnenen Einkristalle zersetzen sich unter Röntgenbestrahlung. An 2,6-Bis(dimethylaminomethyl)phenylzinnerivaten wurden analoge Erscheinungen beobachtet [16]. Für die Koaleszenzphänomene in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

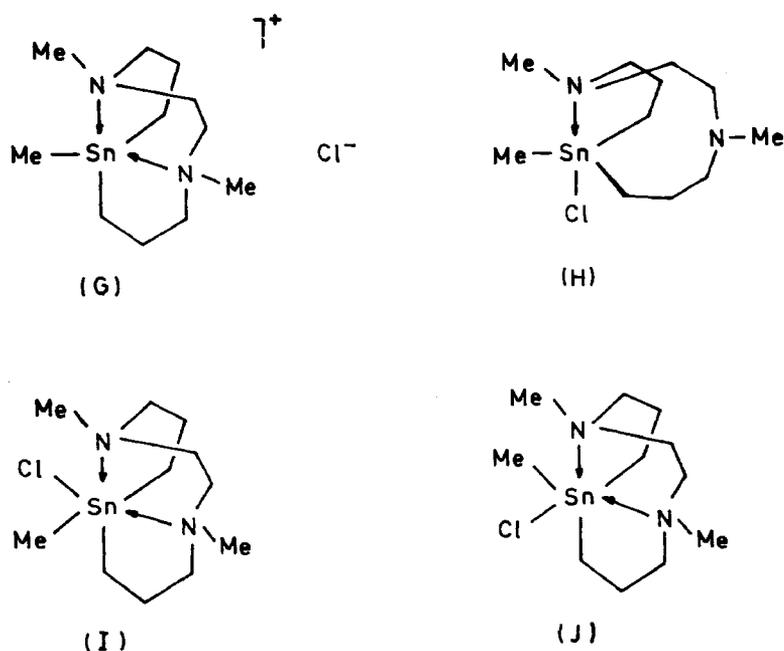


Fig. 2. Strukturmöglichkeiten für die Verbindungen 11–13.

sind sowohl eine reguläre Permutationsisomerisierung unter Erhalt der Sn–N-Koordinaten im Sinne eines Berry-Prozesses (Fig. 3) als auch eine Dissoziation der Sn–N-Bindung unter Ausbildung der H-Struktur (Fig. 2) vorstellbar. Eine exakte Unterscheidung beider Mechanismen ist mit dem vorhandenen experimentellen Material nicht möglich. Versuche zur Aufnahme temperaturabhängiger ^{15}N -Spektren unter Anwendung der INEPT-Technik waren nicht erfolgreich. Die aus den ^1H -NMR-Spektren ermittelten Freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{T_c}^*$ sind unabhängig von den Halogenatomen X, dem Lösungsmittel und der Konzentration. Damit wird ein Berry-Mechanismus (Fig. 3) favorisiert und gleichzeitig eindrucksvoll das Vorliegen der ionischen Struktur G gegenüber den Alternativvorschlägen H–J bestätigt. Die von Colton und Dakternieks gefundenen Aktivierungsparameter für die reguläre Ligandenisomerisierung an $\text{Ph}_2\text{SnBrCl} \cdot \text{O}=\text{P}(\text{Bu})_3$ liegt mit 35 kJ/mol in

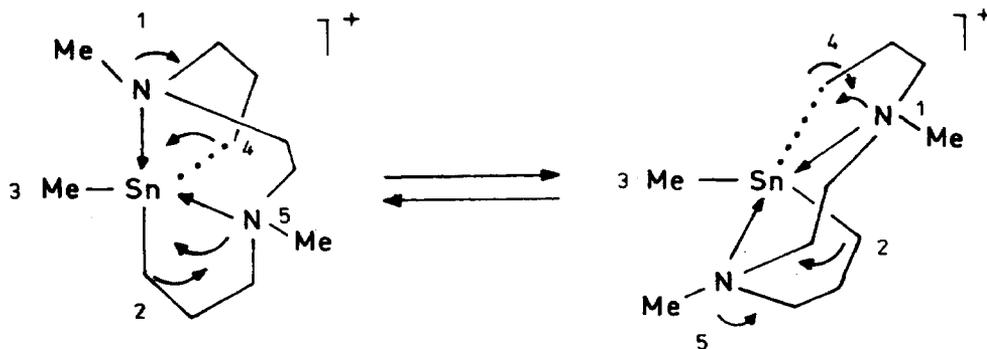


Fig. 3. Partielle Berry-Pseudorotation in den Verbindungen 11–13.

der gleichen Grössenordnung [17]. Für einen dissoziativen Mechanismus erscheinen die $\Delta G_{T_c}^*$ -Werte zu niedrig, insbesondere, wenn man sie mit der Energiebarriere für den Dissoziations-Inversionsmechanismus im 1,5,5-Trimethyl-1-aza-5-stannabicyclo[3.3.0^{1,5}]octan, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ ($\Delta G_{T_c}^* = 58.9 \text{ kJ/mol}$) vergleicht [14], in dem das Zinnatom aufgrund der Abwesenheit elektronegativer Haftatome eine im Vergleich zu **11–13** deutlich geringere Lewis-Acidität aufweisen sollte.

In einer ersten Mitteilung zur Synthese von Verbindung **4**, $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2]_2$, berichteten wir über das Auftreten eines zweiten ^{119}Sn -NMR-Signals geringer Intensität bei -173.8 ppm [18]. Zusammen mit den temperaturabhängigen ^{13}C -NMR-Spektren (Koaleszenzerscheinungen zwischen Signalen sehr unterschiedlicher Intensität) interpretierten wir dieses Phänomen mit einem *cis-trans*-Gleichgewicht. Nach Untersuchung einer zweiten, entsprechend Gl. 6 erhaltenen Probe von **4**, war dieses Resultat nicht reproduzierbar. Gründliche Studien zeigen, dass die erste Probe Spuren von $\text{Cl}(\text{OH})\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2]_2$ enthielt und die Koaleszenzphänomene durch intermolekulare Austauschprozesse zu interpretieren sind. Ähnliche Effekte liessen sich auch für $[\text{ClSn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]_2$ [19] und $\text{ClSn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ beobachten.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und wenn notwendig unter Argonatmosphäre ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und vor der Verwendung destilliert. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit den Spektrometern AM 80 und WP 200 der Firma Bruker bei 200.17 (^1H), 20.15 und 50.31 (^{13}C) und 74.64 MHz (^{119}Sn). Die chemischen Verschiebungen sind für ^1H und ^{13}C auf Me_4Si , für ^{119}Sn auf Me_4Sn bezogen. Die Analysendaten der Verbindungen **4–15** sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Darstellung von N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(carbethoxyethyl)ethylendiamin (1)

0.29 mol *N,N'*-Dimethylethylendiamin, gelöst in 100 ml Ethanol, werden unter Rühren innerhalb von 60 min zu 0.58 mol Acrylsäureethylester in 100 ml Ethanol getropft. Es tritt eine spürbare Erwärmung des Reaktionsgemisches auf. Nach 8 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Man erhält 69 g (83% d. Th.) **1** vom Kp 120°C (0.8 Torr).

Analyse. Gef.: C, 58.15; H, 9.52; N, 9.74. $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ ber.: C, 58.33; H, 9.72; N, 9.72%. ^1H -NMR (CDCl_3): OCH_2CH_3 , 1.0 (T); OCH_2CH_3 , 3.94 (Q); CH_2COOEt , 2.32 (T); NCH_2 , 2.26 (T); NCH_3 , 2.06 (S); $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, 2.04 ppm (S).

Darstellung von N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(3-hydroxypropyl)ethylendiamin (2)

Zu einer Suspension von 0.49 mol LiAlH_4 in 750 ml Ether werden unter Rühren 0.24 mol **1**, gelöst in 200 ml Ether, so zugetropft, dass die Reaktionsmischung leicht am Rückfluss siedet. Es wird 5 h nachgerührt und anschliessend nacheinander mit 18 ml Wasser, 18 ml 15prozentiger NaOH und 54 ml Wasser hydrolysiert. Der voluminöse farblose Niederschlag wird abfiltriert und mit dem Filtrat etwa 30 h im Soxhlet extrahiert. Nach Entfernung des Ethers und Destillation im Vakuum erhält man 46.5 g (95% d.Th.) **2** vom Kp 145°C (0.02 Torr).

Tabelle 5

Physikalische Daten und Analysenwerte für die Verbindungen 4–15

Verbin- dung	Summenformel	Ausbeute (%)	Fp. (Kp.) (°C)	Analysendaten (ber. (gef.) (%))			
				C	H	N	Halogen
4	C ₁₀ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ Sn	66	220 (Sublimation)	33.36 (33.23)	6.12 (6.07)	7.78 (7.73)	19.70 (20.31)
5	C ₁₀ H ₂₂ Br ₂ N ₂ Sn	45	230 (Sublimation)	26.75 (26.83)	4.90 (4.87)	6.24 (6.25)	35.63 (34.90)
5a	C ₁₁ H ₂₃ Br ₃ N ₂ Sn	48	213	24.29 (24.35)	4.60 (4.97)	5.14 (5.19)	44.11 (44.92)
6	C ₁₀ H ₂₂ I ₂ N ₂ Sn	30	210 (Sublimation)	22.12 (23.03)	4.05 (4.35)	5.16 (5.78)	-
7	C ₁₂ H ₂₈ N ₂ O ₂ Sn	52	(145/5 × 10 ⁻³ Torr)	41.06 (42.31)	7.98 (8.13)	7.98 (8.11)	-
8	C ₂₂ H ₃₂ N ₂ S ₂ Sn	89	185	52.10 (51.45)	6.31 (6.07)	5.52 (5.29)	12.63 ^a (11.61) ^a
9	C ₁₂ H ₂₈ N ₂ Sn	92	(137/14 Torr)	45.18 (45.12)	8.78 (8.65)	8.78 (8.61)	-
9a	C ₁₃ H ₃₁ IN ₂ Sn	98	138	33.87 (34.20)	6.73 (7.13)	6.08 (6.35)	-
10	C ₂₂ H ₃₂ N ₂ Sn	77	(170/0.2 Torr)	59.63 (60.10)	7.23 (7.51)	6.32 (6.57)	-
11	C ₁₁ H ₂₅ ClN ₂ Sn	85	130–133	38.92 (38.77)	7.37 (7.21)	8.26 (8.03)	10.45 (10.21)
12	C ₁₁ H ₂₅ BrN ₂ Sn	80	117	34.40 (34.29)	6.52 (6.50)	7.30 (7.14)	20.83 (21.40) ^b
13	C ₁₁ H ₂₅ IN ₂ Sn	60	128	30.65 (31.33)	5.80 (5.86)	6.50 (7.06)	-
14	C ₁₆ H ₄₀ N ₂ Sn ₂	70	(130/0.07 Torr)	42.71 (42.57)	8.90 (8.79)	6.23 (6.15)	-
15	C ₁₄ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ Sn ₂	84	210	31.21 (31.11)	6.32 (6.38)	5.20 (5.15)	13.17 (13.65)

^a Schwefel. ^b Nicht bestimmt.

Analyse. Gef.: C, 58.85; H, 12.16; N, 13.99. $C_{10}H_{24}N_2O_2$ ber.: C, 58.82; H, 11.76; N, 13.76%. 1H -NMR ($CDCl_3$): NCH_2 , 2.24 (T); CH_2 , 1.54 (Q); CH_2OH , 3.60 (T); NCH_3 , 2.04 (S); NCH_2CH_2N , 2.28 (S); OH, 5.06 ppm (S).

Darstellung von N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(3-chloropropyl)ethylendiamin (3)

0.42 mol Thionylchlorid werden in 100 ml Benzol unter Rühren zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 0.2 mol **2**, gelöst in 50 ml Benzol, versetzt. Es wird weitere 2 h am Rückfluss erhitzt und anschliessend das Lösungsmittel auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert, man erhält das *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(3-chloropropyl)ethylendiamindihydrochlorid in Form gelblicher Kristalle vom Fp 185 °C. 63 g (0.2 mol) dieser Kristalle werden in 300 ml Wasser gelöst und zu einer Lösung von 16 g (0.4 mol) NaOH in 100 ml Wasser getropft. Nach 15 min Rühren wird mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigte etherische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand fraktioniert. Man erhält 32 g (66% d.Th.) **3** vom Kp 100 °C (0.3 Torr).

Analyse. Gef.: C, 49.67; H, 9.04; N, 11.49. $C_{10}H_{22}Cl_2N_2$ ber.: C, 49.81; H, 9.13; N, 11.62%. 1H -NMR ($CDCl_3$): NCH_2 , 2.22 (T); CH_2 , 1.56 (Q); CH_2Cl , 3.30 (T); NCH_3 , 1.96 (S); NCH_2CH_2N , 2.24 ppm (S).

Darstellung von 4

0.12 mol der aus **3** und Magnesium in 250 ml THF bereiteten Grignardlösung **3a** und 0.12 mol Zinntetrachlorid in 250 ml Toluol werden unter kräftigem Rühren synchron in 4 l Toluol getropft. Es wird 2 h nachgerührt, 3 l des Lösungsmittels abdestilliert, anschliessend vom Niederschlag filtriert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 28.5 g (66% d. Th.) **4** in Form farbloser Kristalle, die oberhalb 220 °C sublimieren.

Darstellung von 5 und 5a

1.9 g (5.96 mmol) **9** in 50 ml Methanol werden auf 0 °C gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 1.9 g (11.9 mmol) Brom, gelöst in 50 ml Methanol, umgesetzt. Anschliessend wird 30 min nachgerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Es resultieren 2 g (75% d. Th.) **5** vom Fp 230 °C (Sublimation). Das Filtrat wird zur Hälfte eingengt und 24 h im Kühlschrank aufbewahrt. Man erhält 0.8 g (25% d. Th. bezogen auf **9**) **5a** vom Fp 213 °C.

Darstellung von 7

0.38 g (16.7 mmol) Natrium werden in 50 ml Methanol gelöst und unter Rühren mit 3 g (8.34 mmol) **4** versetzt. Es wird 3 h am Rückfluss erhitzt und anschliessend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 50 ml siedendem Toluol behandelt, vom Natriumchlorid filtriert und nach Entfernung des Lösungsmittels destilliert. Es resultieren 1.52 g (52% d. Th.) **7** vom Kp 145 °C (0.005 Torr).

Darstellung von 8

1.95 g (5.56 mmol) **7** und 1.22 g (11.2 mmol) Thiophenol werden in 30 ml Toluol 30 min gerührt. Anschliessend wird eingengt und der anfallende Niederschlag aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 2.50 g (89% d. Th.) **8** vom Fp 185 °C.

Darstellung von 9 und 10

Zu einer Suspension von 15.6 mmol **4** in 100 ml Ether werden unter Rühren 35 mmol der entsprechenden Grignardverbindung (MeMgCl bzw. PhMgBr) getropft. Anschliessend wird 2 h am Rückfluss erhitzt und nach Abkühlung mit gesättigter, wässriger Ammoniumchloridlösung bis zur Bildung von zwei Phasen hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt. Nach Trocknung der etherischen Phase mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und das resultierende Öl im Vakuum fraktioniert. Man erhält 4.6 g (92% d. Th.) **9** vom Kp 137 °C (14 Torr) bzw. 5.3 g (77% d. Th.) **10** vom Kp 170 °C (0.2 Torr).

Umsetzung von 9 mit Triorganohalogenstannanen. Darstellung von 6 und 11–13

2 g (6.28 mmol) **9** und 6.28 mmol des entsprechenden Triorganohalogenstannans werden in 20 ml Toluol gelöst und 20 min auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen resultieren farblose Kristalle von **4** (10%), **5** (10%) bzw. **6** (30%). Diese werden abfiltriert und das Filtrat auf die Hälfte eingengt. Zugabe von Diethylether unter Kühlung auf 0 °C liefert die Verbindungen **11**, **12** bzw. **13** in Form farbloser Kristalle.

Darstellung von 9a

1 g (3.14 mmol) **9** und 0.44 g (3.14 mmol) Methyljodid werden in 10 ml Methanol 1 h am Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man **9a** in Form farbloser Kristalle. ¹³C (50.39 MHz)-NMR (CDCl₃): SnCH₃, -10.3 (¹J(¹¹⁹Sn-¹³C) 306 Hz); SnCH₂, 6.1; 7.6 (321; 352 Hz); CH₂, 19.7; 22.6; NCH₂ und NCH₂CH₂N, 53.9; 57.9; 58.4; 64.6; NCH₃, 41.7; N(CH₃)₂, 52.3 ppm.

Umsetzung von 4 mit Lithiummethyl

1.8 g (5.5 mmol) **4** werden in 100 ml Ether suspendiert. Anschliessend tropft man unter Rühren bei -78 °C 12 ml einer 0.913 molaren LithiummethylLösung zu. Anschliessend wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und bis zur Bildung von zwei Phasen mit Wasser hydrolysiert. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden dann mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels resultiert ein Öl, aus dem bei 0.4 Torr 0.7 g (40% d. Th.) **9** abdestilliert werden können.

Darstellung von 14

Zu der aus 5.85 g (0.254 mol) Natrium und 25.3 g (0.127 mol) Trimethylchlorstannan in 400 ml flüssigem Ammoniak bereiteten Natriumtrimethylstannan-Lösung werden unter Rühren bei -70 °C portionsweise 10 g (31.8 mmol) *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(3-chloropropyl)ethylendiamindihydrochlorid gegeben. Anschliessend wird der Ammoniak langsam abgedampft. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen, vom Natriumchlorid abfiltriert und nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Es resultieren 11 g (70% d.Th.) **14** vom Kp 130 °C (0.07 Torr).

Darstellung von 15

7.61 g (15.3 mmol) **14** und 6.1 g (30.6 mmol) Trimethylchlorstannan werden im Wasserbad auf 80–90 °C erhitzt, wobei das entstandene Tetramethylzinn abdestilliert. Umkristallisation des Rückstands aus Methylenchlorid liefert 6.9 g (84% d. Th.) **15** vom Fp 210 °C.

Thermische Cyclisierung von 15

2 g (3.71 mmol) **15** werden auf 230 °C erhitzt. Dabei ist in der Vorlage die Abscheidung von Trimethylchlorstannan zu beobachten. Der als Rückstand verbleibende Feststoff liefert nach Umkristallisation aus Methanol 0.57 g (85% d. Th.) **4** vom Fp 220 °C (Sublimation). Analyse. Gef.: C, 33.15; H, 5.98; N, 7.65. C₁₀H₂₂Cl₂N₂Sn ber.: C, 33.36; H, 6.12; N, 7.78%.

Literatur

- 1 A.G. Davies und P.J. Smith, in E.W. Abel, F.G.A. Stone and G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press Oxford, 1982, S. 519.
- 2 H.J. Reich und N. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2102.
- 3 V.G. Kumar Das, L.K. Mun und C. Wei, *Organometallics*, 6 (1987) 10.
- 4 A. Tzschach und K. Jurkschat, *Comm. Inorg. Chem.*, 3 (1983) 35.
- 5 K. Jurkschat und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) C13.
- 6 K. Jurkschat, A. Tzschach und J. Meunier-Piret, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 45.
- 7 American Cyanamid Company, New York N.Y., U.S. 2 942 021.
- 8 B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, 16 (1985) 73, dort weitere Literaturzitate.
- 9 J.D. Kennedy and W. McFarlane, *Rev. Si, Ge, Sn, Pb comp.*, (1974) 235; J.D. Kennedy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1977) 242.
- 10 J. Holecek, M. Nadvornik, K. Handlir und A. Lycka, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 299.
- 11 K. Jurkschat, Dissertation B, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1987.
- 12 K. Jurkschat, C. Klaus, D. Schöllmeyer, H. Hartung und A. Tzschach, Publikation in Vorbereitung.
- 13 W.F. Howard, R.W. Creceley und W.H. Nelson, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2204.
- 14 K. Jurkschat, J. Schilling, C. Mügge, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, M. Gielen und R. Willem, *Organometallics*, 7 (1988) 38.
- 15 B.K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) 153; S.K. Lee und B.K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 257.
- 16 G. Van Koten, J.T.B.H. Jastrebski und J.G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, 148 (1975) 233.
- 17 R. Colton und D. Dakternieks, *Inorg. Chim. Acta*, 102 (1985) L17.
- 18 A. Tzschach und K. Jurkschat, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 639.
- 19 K. Jurkschat, A. Tzschach, C. Mügge, J. Piret-Meunier, M. Van Meerssche, G. Van Binst, C. Wynants, M. Gielen und R. Willem, *Organometallics*, im Druck.