

## ZUR SYNTHESE EINIGER NEUER HETEROCYCLISCH SUBSTITUIERTER STANNANE

PETER JUTZI\* und ULLRICH GILGE

*Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, 4800 Bielefeld, Universitätsstrasse (B.R.D.)*

(Eingegangen den 2. November 1982)

### Summary

The in 2-position trimethylstannylated heterocycles are formed in good yields by reaction of the lithiated heterocycles benzothiazole, *N*-methylbenzimidazole, *N*-methylimidazole, *N*-methyltriazole, pyridine, chinoline and thiazole with trimethylchlorostannane. The thermolabile lithium compounds are synthesized by metallation or by metal-halogen exchange reactions according to known procedures.

### Zusammenfassung

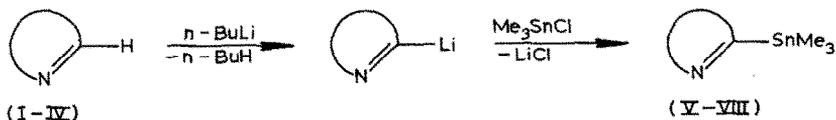
Die in 2-Stellung trimethylstannylierten Heterocyclen entstehen in guten Ausbeuten durch Umsetzung der lithiierten Heterocyclen Benzthiazol, *N*-Methylbenzimidazol, *N*-Methylimidazol, *N*-Methyltriazol, Pyridin, Chinolin und Thiazol mit Trimethylchlorstannan. Die thermolabilen Organolithiumverbindungen werden nach bekannten Verfahren durch Metallierung oder durch Halogen-Metall-Austausch dargestellt.

---

In den letzten Jahren sind mehrere Arbeiten über heterocyclisch substituierte Silane mit einem N=C-Si-Gerüst veröffentlicht worden. Diese Verbindungen zeichnen sich grösstenteils durch eine ungewöhnliche Reaktivität der jeweiligen Bindungen zwischen dem Siliciumatom und dem Kohlenstoffatom des Heterocyclus aus. Dies konnte durch Hydrolysereaktionen [1,2], Umsilylierungen [2,3] sowie durch Reaktionen mit Säurechloriden, Säureanhydriden, Aldehyden und mit Chlorameisensäureethylester [4] belegt werden. In einigen der oben beschriebenen Fälle schien es uns allerdings angezeigt, die vergleichsweise höhere Reaktivität von Zinn-Kohlenstoff-Bindungen auszunutzen. Wir berichten deshalb hier über die Darstellung einiger heterocyclisch substituiertes Zinnverbindungen mit N=C-Sn-Einheit. Vertreter dieser Verbindungsklasse sind unseres Wissens mit Ausnahme des Pyridyltrimethylstannans [1] bisher nicht bekannt.

Die Synthese der hier beschriebenen heterocyclisch substituierten Stannane gelingt durch Umsetzung von Trimethylchlorstannan mit den entsprechenden lithiierten Heterocyclen, die nach bekannten Reaktionsprinzipien a) durch Metallierung oder b) durch Halogen-Metall-Austausch dargestellt worden sind.

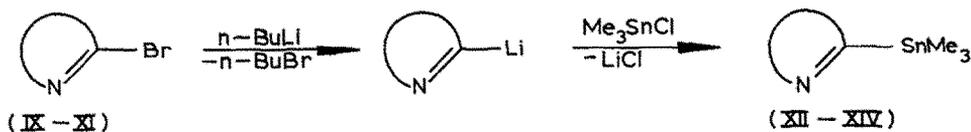
Nach Metallierung der Heterocyclen Benzthiazol (I), *N*-Methylbenzimidazol (II), *N*-Methylimidazol (III) und *N*-Methyltriazol (IV) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  konnten die Stannane V–VIII in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden:



	I	II	III	IV
	V	VI	VII	VIII

Die lithiierten Heterocyclen sind allerdings nur bei tieferen Temperaturen über längere Zeit stabil. Mit Trimethylchlorstannan erfolgt in allen Fällen bereits bei  $-78^{\circ}\text{C}$  eine schnelle Reaktion. Nach üblicher Aufarbeitung fallen die Stannane V–VIII als farblose Flüssigkeiten an.

Durch Metall-Halogen-Austausch entstehen aus den Bromverbindungen IX–XI die entsprechenden Lithiumverbindungen, die mit Trimethylchlorstannan zu den heterocyclisch substituierten Stannanen XII–XIV abreagieren:



	IX	X	XI
	XII	XIII	XIV

TABELLE 1  
EXPERIMENTELLE DATEN ZU DEN VERBINDUNGEN V-VIII

Verb.	Hetero- cycus	g	mmol	Lösungs- mittel	ml	n-BuLi (mmol)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (ml)	Lösungs- mittel (ml)	Me <sub>3</sub> SnCl (g)	Me <sub>3</sub> SnCl (mmol)	THF (ml)	Ausbeute (g)	Ausbeute (%)
V	I	33.8	250	THF	100	250	100	THF (100)	53.0	266	50	61.8	83
VI	II	13.2	100	Et <sub>2</sub> O	50	100	25	Et <sub>2</sub> O (25)	22.0	110	25	25.0	88
VII	III	4.1	50	THF	25	50	10	THF (25)	11.0	55.0	10	6.7	55
VIII	IV	4.2	50	THF	25	50	10	THF (25)	11.0	55.0	10	10.6	86

TABELLE 2  
ANALYTISCHE DATEN ZU DEN VERBINDUNGEN V-VIII

Verb.	Sdp. (°C./Torr)	Schmp. (°C)	Summenformel	Analysen (Gef.(ber.)(%))			Mol- masse
				C	H	N	
V	74/0.1	54	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> SSn (297.98)	39.98 (40.31)	4.46 (4.40)	4.54 (4.70)	300 <sup>a</sup>
VI	108/0.1	44	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> Sn (294.95)	45.08 (44.79)	5.56 (5.47)	9.63 (9.50)	291 <sup>a</sup>
VII	109/5.0	—	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Sn (244.89)	33.78 (34.33)	5.62 (5.76)	11.12 (11.44)	249 <sup>a</sup>
VIII	110/9.2	42	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> Sn (245.88)	28.96 (29.31)	5.17 (5.33)	16.87 (17.09)	245 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Kryoskopisch in Benzol. <sup>b</sup> Massenspektrometrisch.

TABELLE 3

IR- UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN V–VIII

Verb.	Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			<sup>1</sup> H-NMR(in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /TMSi)		
	δ(CH) (cm <sup>-1</sup> )	rock-CH <sub>3</sub> (cm <sup>-1</sup> )	ν (SnC) (cm <sup>-1</sup> )	δ-Aromat.H (ppm)	δ(Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) (ppm)	J( <sup>117</sup> Sn- <sup>1</sup> H) (Hz) J( <sup>119</sup> Sn- <sup>1</sup> H) (Hz)
V	1198	772	531	7.4–8.1 (m, 4H)	0.70 (s, 9H)	54.8 57.6
VI	1190	778	532	7.1–7.9 (m, 4H)	0.67 (s, 9H)	54.8 <sup>a</sup> 57.6
VII	1190	777	532	6.9(d, 1H), 7.0(d, 1H) J 0.9 Hz	0.45 (s, 9H)	54.8 <sup>b</sup> 57.6
VIII	1195	780	535	7.71(s, 1H)	0.32 (s, 9H)	56.8 <sup>c</sup> 59.6

<sup>a</sup> N-CH<sub>3</sub>: δ 3.80 (s, 3H). <sup>b</sup> N-CH<sub>3</sub>: δ 3.63 (s, 3H). <sup>c</sup> N-CH<sub>3</sub>: δ 3.78 (s, 3H).

Der Halogen-Metall-Austausch muss bei -78°C durchgeführt werden, da auch hier thermolabile Organolithiumverbindungen entstehen. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man die Stannane XII–XIV in guten Ausbeuten als farblose Flüssigkeiten.

Durch Kupplung von 2-Chlorpyridin und Trimethylchlorstannan in Gegenwart von metallischem Magnesium ist Verbindung XII bereits von Anderson und Webster dargestellt worden [1], allerdings nur in einer Ausbeute von 12% der Theorie. Über die Synthese von Benzoxazol-2-yltrimethylstannan berichten wir an anderer Stelle [5].

Wie erwartet, werden die Sn–C-Bedingungen in den Stannanen V–VIII und XII–XIV leicht solvolytisch gespalten, wie wir durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionen mit Methanol zeigen konnten. Während die Stannane V–VIII und XIV bei Raumtemperatur nahezu augenblicklich abreagieren, benötigen die Stannane XII–XIII allerdings Reaktionszeiten von mehreren Tagen. Über die Umsetzungen von heterocyclisch substituierten Stannanen und Säurechloriden wird an anderer Stelle berichtet [6].

### Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60; chemische Verschiebungen in ppm gegen TMS; IR-Spektren: Perkin-Elmer 457 und 283; Massenspektren: CH 7-Varian MAT; C,H,N-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts.

*2-Trimethylstannylbenzthiazol (V), 1-Methyl-2-trimethylstannylbenzimidazol (VI), 1-Methyl-2-trimethylstannyl-imidazol (VII) und 1-Methyl-5-trimethylstannyl-1,2,4-triazol (VIII)*

Allgemeine Vorschrift: Eine ca. 2 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan wird mit Methylcyclohexan verdünnt, auf -78°C gekühlt und mit THF bzw. Et<sub>2</sub>O versetzt. Zu dieser Mischung tropft man unter Rühren die äquivalente Menge der

TABELLE 4

## EXPERIMENTELLE DATEN ZU DEN VERBINDUNGEN XII–XIV

Verb.	R–Br	g (mmol)	Et <sub>2</sub> O (ml)	n-BuLi (mmol)	Et <sub>2</sub> O (ml)	Metall. (h)	Me <sub>3</sub> SnCl (g (mmol))	Lösungsm. (ml)	Ausbeute (g (%))
XII	IX	7.92 (50)	25	50	50	2	11.9 (55.0)	THF (10)	10.5 (88)
XIII	X	7.54 (36.2)	25	36.2	30	3	8.9 (44.7)	Et <sub>2</sub> O (25)	9.4 (89)
XIV	XI	8.23 (50)	25	50	50	2	11.0 (55.0)	THF (10)	10.5 (85)

TABELLE 5

## ANALYTISCHE DATEN ZU DEN VERBINDUNGEN XII–XIV

Verb.	Sdp. (°C/Torr)	Summenformel	Analysen (Gef.(ber.)(%)			Mol- masse
			C	H	N	
XII	75/4.0	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NSn (241.89)	39.63 (39.72)	5.25 (5.41)	5.99 (5.79)	240 <sup>a</sup>
XIII	74/0.1	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NSn (291.97)	49.27 (49.36)	5.33 (5.17)	4.97 (4.80)	285 <sup>a</sup>
XIV	86/10.0	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NSSn (247.92)	29.04 (29.07)	4.52 (4.47)	6.01 (5.65)	247 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Kryoskopisch in Benzol. <sup>b</sup> Massenspektrometrisch.

Heterocyclen in dem jeweiligen Ether. Die Konzentration an metalliertem Aromat soll sich zwischen 1 und 1.5 M bewegen. Man lässt die Reaktionsmischungen über Nacht auf Trockeneis stehen und tropft dann eine Lösung von Trimethylchlorstannan in THF zu, wobei augenblicklich eine Reaktion eintritt. Man lässt bis auf Raumtemperatur erwärmen und engt die Lösung im Vakuum ein. Anschliessend wird nach Zugabe von Methylcyclohexan von ausfallendem Niederschlag abfiltriert. Aus dem Filtrat werden durch fraktionierte Destillation die Verbindungen V–VIII isoliert. Experimentelle, analytische und spektroskopische Daten sind in Tab. 1, 2 und 3 aufgeführt.

*2-Trimethylstannyropyridin (XII), 2-Trimethylstannylchinolin (XIII) und 2-Trimethylstannylthiazol (XIV)*

Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von n-Butyllithium in Hexan wird auf –78°C gekühlt und mit Et<sub>2</sub>O verdünnt. Unter Rühren tropft man die etherischen Lösungen der jeweiligen bromierten Heterocyclen zu und rührt einige Zeit. Nach der Zugabe einer Lösung von Trimethylchlorstannan in THF bzw. Et<sub>2</sub>O lässt man bis auf Raumtemperatur erwärmen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt in Analogie zu den Verbindungen V–VIII. Durch fraktionierte Destillation werden die Verbindungen XII–XIV isoliert. Experimentelle, analytische und spektroskopische Daten sind in Tab. 4, 5 und 6 aufgeführt.

TABELLE 6

IR- UND  $^1\text{H}$ -NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN XII–XIV

Verb.	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$			$^1\text{H}$ -NMR (in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TMSi}$ )		
	$\delta(\text{CH})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	rock. $\text{CH}_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ (SnC) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta$ -Aromat.H (ppm)	$\delta(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)$ (ppm)	$J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$ (Hz) $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ (Hz)
XII	1190	770	530	6.8–7.5 (m, 3H) 7.7–7.9 (m, 1H)	0.47 (s, 9H)	54.8  57.6
XIII	1190	760	530	7.2–8.3 (m, 6H)	0.57 (s, 9H)	51.5 54.5
XIV	1190	775	532	H(4): 7.55 (d, 1H) H(5): 8.03 (d, 1H) $J$ 3.0 Hz	0.48 (s, 9H)	55.6 58.4

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. Frau Fortmeier danken wir für ihre experimentelle Mitarbeit.

### Literatur

- 1 D.G. Anderson, M.A.M. Bradney und D.E. Webster, *J. Chem. Soc. B*, 450 (1968) 765.
- 2 P. Jutzi und H.J. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 594.
- 3 P. Jutzi und W. Sakriss, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2815.
- 4 F.H. Pinkerton und S.F. Thames, *J. Heterocycl. Chem.*, 9 (1972) 67.
- 5 P. Jutzi und U. Gilge, *J. Organometal. Chem.*, 246 (1983) 159.
- 6 P. Jutzi und U. Gilge, *J. Heterocycl. Chem.*, im Druck.