

Preliminary communication

1-AZA-5-STANNA-5,5-DIMETHYLBICYCLO[3.3.0^{1,5}] OCTAN UND 1-AZA-5-STANNA-5-METHYLTRICYCLO[3.3.3.0^{1,5}] UNDECAN, PENTAKOORDINIERTE TETRAORGANOZINNVERBINDUNGEN

K. JURKSCHAT und A. TZSCHACH*

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16,
 4020 Halle (Saale) (D.D.R.)*

(Eingegangen den 24. April 1984)

Summary

The synthesis of $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ and $\text{MeSn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ is reported. The transannular Sn–N interaction is confirmed by ^1H , ^{13}C and ^{119}Sn NMR spectroscopy.

Pentakoordinierte Strukturen sind in den letzten Jahren sowohl an anorganischen (SnX_4) als auch an Mono-, Di- und Triorganozinnverbindungen nachgewiesen worden [1]. Tetraorganozinnverbindungen zeigen dagegen kaum Lewis-Acidität. Es existiert lediglich ein Hinweis auf Pentakoordination [2]. Im Rahmen von Arbeiten zu atranartigen Verbindungen der Typen $\text{R}_2\text{Sn}(\text{XCH}_2\text{CH}_2)_2\text{E}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$; $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}, \text{PR}$) und $\text{RSn}(\text{XCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NMe}$) konnten intensive transannulare Sn–E bzw. Sn–N-Wechselwirkungen nachgewiesen werden [1,3]. In diesem Zusammenhang schien es interessant, Sn–C-funktionelle ($\text{X}=\text{CH}_2$) Derivate darzustellen und zu studieren, zumal diese Verbindungen als Stanna-Analoga des Manxins auch stereochemisch von Interesse sind [4,5].

Setzt man γ -funktionelle Grignardverbindungen $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl})_2$ bzw. $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl})_3$ unter Anwendung des Verdünnungsprinzips mit Zinntetrachlorid in THF/Toluol um, so erhält man nach Gl. 1 und 2 die entsprechenden bi- und tricyclischen Verbindungen 1 und 2.

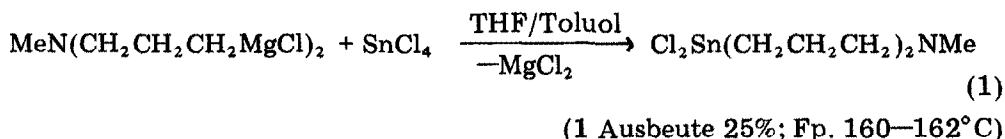
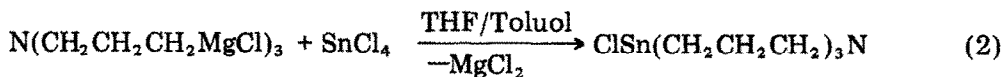


TABELLE 1

¹H- UND ¹³C-NMR DATEN VON 3 UND 4 IN TOLUOL-d₆ (bezogen auf TMS als externer Standard)

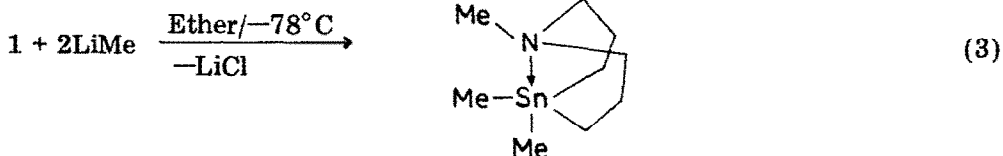
Verbin- dung	Kern	T (°C)	Chemische Verschiebungen (ppm)						Kopplungskonstanten J (Hz)			
			CH ₃ -Sn	CH ₂ Sn	CH ₂	CH ₂ N	CH ₃ N		² J(¹¹⁹ Sn-C- ¹ H ₃)	² J(¹¹⁹ Sn-C- ¹ H ₂)	¹ J(¹¹⁹ Sn- ¹³ CH ₃)	¹ J(¹¹⁹ Sn- ¹³ CH ₂)
3	¹ H	98	-0.03	0.71	1.56	2.06	1.98	47.8	53.8			
		-40	0.04/0.17	0.74	1.52	1.92	1.86	40.1/54.5	54.0			
	¹³ C	95	-7.26	11.02	24.32	59.08	44.95				288.0	398.5
4		-80	-8.45/-4.38	10.40	23.42	57.24	44.73				377.7/196.9	420.3
	¹ H	32	0.01	0.68	1.51	2.08		39.1	49.5			
	¹³ C	30 ^a	-4.09	8.25	23.75	54.90				171		405.4

^a In C₆D₆.

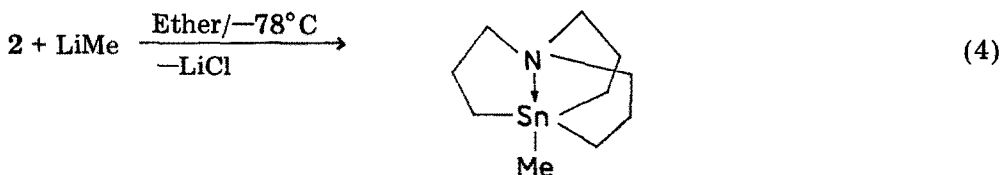


(2 Ausbeute 12%; Fp. 240–242°C)

Beide Substanzen sind farblose Festkörper, die sich gut in polaren organischen Solvenzien lösen. Die Reaktion von 1 und 2 mit Methyllithium führt entsprechend Gl. 3 und 4 unter Methylierung zu den Verbindungen 3 und 4, die elementar analytisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden.



(3, Ausbeute 90%; Kp₁₀ 95–97°C)



(4, Ausbeute 90%; Fp. 60–62°C)

Die in den Gleichungen 3 und 4 vorgeschlagene pentakoordinierte Struktur für 3 und 4 folgt aus den in Tab. 1 aufgeführten NMR-Daten. Das ¹H-NMR-Spektrum von 3 zeigt bei –40°C für die Sn-Methylgruppen zwei Signale gleicher Intensität, jedoch mit deutlich unterschiedlichen ¹¹⁹Sn–¹H-Satelliten. Dem Hochfeldsignal mit der kleinen Kopplungskonstante ordnen wir die apical gebundene Methylgruppe zu. Für Verbindungen des Typs R₂Sn(SCH₂CH₂)₂E (E = NMe, O, S) konnten analoge Effekte in Lösung [1] auch für den kristallinen Zustand nachgewiesen werden [3].

Die Temperaturabhängigkeit der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ist auf einen bereits früher diskutierten Dissoziations-Inversionsmechanismus zurückzuführen [6]. Die auch im ¹³C-NMR-Spektrum ausgeprägte Differenz zwischen äquatorialer und apicaler Kopplung ist als weiterer Beweis für eine stabile Pentakoordination zu werten. Ein Vergleich mit den entsprechenden Kopplungskonstanten von Me₄Sn [7] zeigt eine Vergrößerung der äquatorialen und eine deutliche Erniedrigung der apicalen Kopplung, was mit unterschiedlichen s-Anteilen in den entsprechenden Sn–C-Bindungen im Einklang steht.

In 4 ist die Methylgruppe eindeutig apical angeordnet, wie die extreme Erniedrigung der ¹J(¹¹⁹Sn–¹³C)-Kopplung im Vergleich zu dem entsprechenden Wert in Me₄Sn [7] zeigt.

Eine ähnliche Verringerung der ¹H- und ¹³C-Kopplungskonstanten wurde bereits in den pentakoordinierten Verbindungen MeSn(SCH₂CH₂)₃N und MeSn(NMeCH₂CH₂)₃N nachgewiesen [1]. Es muss jedoch kritisch bemerkt werden, dass eine exakte Wertung der Kopplungskonstanten in 3 und 4 erst im Vergleich mit den bisher nicht bekannten Verbindungen Me₂Sn(CH₂CH₂CH₂)₂CH₂ und MeSn(CH₂CH₂CH₂)₃CH möglich ist. Gleiche

Aussagen folgen auch für die ^{119}Sn -NMR-Signale, die gegenüber Tetramethylstannan nach hohem Feld verschoben sind (3, -28.5 ppm, CDCl_3 ; 4 -14.4 ppm, C_6D_6 ; T 30°C). Über die Variation der Organoreste am Zinn sowie den Einbau anderer Donoratome (O, S, PR) wird später ausführlich berichtet.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter einer Argonatmosphäre ausgeführt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer WP-200 der Firma Bruker, ^1H bei 200.13 MHz, ^{13}C bei 50.39 MHz und ^{119}Sn bei 74.64 MHz.

Darstellung von 1. 0.1 mol $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl})_2$ [8] in 250 ml THF und 0.1 mol SnCl_4 in 250 ml Toluol werden synchron unter kräftigem Rühren in 1.3 l Toluol getropft. Nach zweistündigem Rühren und dreissigminütigem Erhitzen am Rückfluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Die benzolische Lösung wird eingengt und der beim Abkühlen erhaltene Feststoff aus Methanol umkristallisiert. Gef.: C, 27.61; H, 4.92; N, 4.52; Cl, 23.12. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NSn}$ ber.: C, 27.76; H, 4.96; N, 4.63; Cl, 23.43%.

Darstellung von 2. Analog 1 wird 2 aus der entsprechenden Grignardverbindung $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl})_3$ [8] und SnCl_4 erhalten. Gef.: C, 36.52; H, 6.06; N, 4.85; Cl, 11.86. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{ClNSn}$ ber.: C, 36.71; H, 6.12, N, 4.76; Cl, 12.05%.

Darstellung von 3. Zu 0.01 mol 1, in 150 ml Ether suspendiert, werden unter magnetischem Rühren bei -78°C 0.02 mol LiMe in 50 ml Ether getropft. Nach Filtration des LiCl wird im Wasserstrahlvakuum destilliert. Gef.: C, 41.11; H, 7.95; N, 5.27. $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NSn}$ ber.: C, 41.27; H, 8.02; N, 5.35%.

Darstellung von 4. Aus 0.01 mol 2 und 0.01 mol LiMe wird 4 analog 3 nach Umkristallisation aus Aceton als farbloser Festkörper erhalten. Gef.: C, 43.86; H, 7.82; N, 5.14. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NSn}$ ber.: C, 43.84; H, 7.67; N, 5.11%.

Literatur

- 1 A. Tzschach und K. Jurkschat, *Comments Inorg. Chem.*, 3 (1983) 35.
- 2 W.A. Gustavson, L.M. Principe, W.Z. Min-Rhee und J.J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4126.
- 3 M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 209.
- 4 J.C. Coll, D.R. Crist, M. del C.G. Barrio und N.J. Leonhard, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7092.
- 5 R.W. Alder, *Acc. Chem. Res.*, (1983) 321.
- 6 C. Mügge, K. Jurkschat, A. Tzschach und A. Zschunke, *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) 135.
- 7 V.S. Petrosyan, A.B. Permin, O.A. Reutov und J.D. Roberts, *J. Magn. Res.*, 40 (1980) 511.
- 8 A. Tzschach, K. Jurkschat und J. Schilling, *Z. Chem.*, im Druck.