Cyclische Dimethylzinn-diamide durch Umaminierung

O. J. SCHERER, J. SCHMIDT, J. WOKULAT und
M. SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg
(Z. Naturforsch. **20 b**, 183—184 [1965]; eingeg. am 7. November 1964)

Im Zusammenhang mit dem Studium von Zinn-Stickstoffbindungen¹ haben wir gefunden, daß Dimethylzinn-bis-diäthylamid² (I) (ähnlich wie z. B. entsprechende Borverbindungen³) mit bifunktionellen sekundären Aminen leicht zu cyclischen Zinn-diamiden reagiert:

Auch *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-*o*-phenyldiamin⁵ reagiert in gleicher Weise und liefert mit I nach

in guten Ausbeuten das erwartete Produkt VI in Form grünlicher Kristalle, die sich selbst unter Stickstoff

So entsteht aus I und *N,N'*-Dimethyl-trimethyldiamin in ~ 75-proz. Ausbeute 2,2'-Dimethyl-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-stannacyclohexan (II) ($\text{R} = \text{CH}_3$, $n = 1$) als wasserklare Flüssigkeit vom Schmp. $1-3^\circ$. Das entsprechende Cyclopentanderivat ($n = 0$) konnten wir nicht erhalten.

Besonders leicht verlaufen die Umaminierungen mit *N,N'*-Bis-trimethylsilyldiaminen^{4,5}, die zu 2,2'-Dimethyl-1,3-bis-trimethylsilyl-1,3-diaza-2-stannacyclopentan (III) ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $n = 0$) bzw. -cyclohexan (IV), ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $n = 1$) bzw. -cycloheptan (V) ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$, $n = 2$) führen. (Die III entsprechende Si-Verbindung wurde bereits beschrieben⁶).

oberflächlich langsam schwarz färben (bei Zutritt geringster Luftmengen sofort!).

Alle beschriebenen Verbindungen sind erwartungsgemäß hydrolyseempfindlich. Ihre Protonenresonanz-Spektren entsprechen gut den Erwartungen. Sie eignen sich ausgezeichnet zur Charakterisierung.

Experimentelles

Die Umsetzungen werden ohne Lösungsmittel in trockener Stickstoffatmosphäre in einer einfachen Destillationsapparatur durchgeführt (Ölbadheizung, Magnetrührung). Im folgenden werden die jeweils eingesetzten Mengen Ausgangsmaterial, die Reaktionstemperatur, die Reaktionszeit und die Ausbeuten angegeben.

No.	Kopplungskonstanten J [Hz]				Chemische Verschiebung [cps]			
	$\text{JSn}^{117}\text{-CH}_3$	$\text{JSn}^{119}\text{-CH}_3$	$\text{JSn}^{117}\text{-CH}_2$	$\text{JSn}^{119}\text{-CH}_2$	$\delta \text{ SiCH}_3$	$\delta \text{ SnCH}_3$	$\delta \text{ NCH}_3$	$\delta \text{ CH}_2$
II	55,5	58,5				- 20,5		
III	58,0	60,5	43,0	45,5	± 0	- 23,0	- 155,0	- 174,0
IV	58,0	61,0			± 0	- 21,5		
V	58,0	60,5			± 0	- 21,0		
VI	59,5	62,0			- 11,5	- 39,5		

Tab. 1. ^1H -NMR-Spektren (5-proz. Lösung in CCl_4 , Varian A 60; TMS als int. Standard).

¹ O. J. SCHERER, J. F. SCHMIDT u. M. SCHMIDT, Z. Naturforsch. **19 b**, 447 [1964].

² E. WIBERG u. R. RIEGER, G. P. 1, 121050 (1962), Dissertation R. RIEGER, München 1962.

³ Zum Beispiel K. NIEDENZU, P. FRITZ u. J. W. DAWSON, Inorg. Chem. **3**, 1077 [1964].

⁴ F. A. HENGLEIN u. K. LIENHARD, Makromolekulare Chem. **32**, 218 [1959].

⁵ L. BIRKOFER, H. P. KÜHLTAU u. A. RITTER, Chem. Ber. **93**, 2810 [1960].

⁶ D. KUMMER u. E. G. ROCHOW, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 21 [1963].

Verbindung II: 3,7 g (13 mMol) I + 1,3 g (13 mMol) *N,N'*-Dimethyl-trimethylendiamin. Zwischen 70–100° destilliert innerhalb einer Stde. das gebildete Diäthylamin ab. Der Rückstand wird fraktioniert destilliert. Ausbeute 2,4 g (77% d. Th.), Sdp.₁₈ 88–90°, Schmp. 1–3°.

$C_7H_{18}N_2Sn$ (248,7) Ber. C 33,7 H 7,2 N 11,2,
Gef. C 33,4 H 7,4 N 11,0.

Verbindung III: 2,5 g (8,5 mMol) I + 1,73 g (8,5 mMol) *N,N'*-Bis-trimethyl-silyl-äthylendiamin. 120 bis 130 °C (1/2 Stde.), Ausbeute 2,3 g (77% d. Th.). Sdp.₁₈ 121–123 °C, Schmp. 14–16 °C.

$C_{10}H_{28}N_2Si_2Sn$ (350,7)
Ber. C 34,2 H 8,0 N 8,0,
Gef. C 34,5 H 8,1 N 7,8 (MG. 331,0).

Verbindung IV: 3,7 g (13 mMol) I + 2,75 g (13 mMol) *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-trimethylendiamin. 110–125 °C (1 Stde.), Ausbeute 3,0 g (65% d. Th.). Sdp.₁₆ 136 bis 138 °C; Schmp. –2 °C.

$C_{11}H_{30}N_2Si_2Sn$ (364,7)

Ber. C 36,2 H 8,2 N 7,7,
Gef. C 36,5 H 8,1 N 7,5.

Verbindung V: 3,7 g (13 mMol) I + 2,9 g (13 mMol) *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-tetramethylendiamin. 110 bis 130 °C (1 Stde.), Ausbeute 3,0 g (63% d. Th.). Sdp._{0,1} 70–71 °C.

$C_{12}H_{32}N_2Si_2Sn$ (378,7)

Ber. C 38,0 H 8,4 N 7,4,
Gef. C 37,6 H 8,5 N 7,6.

Verbindung VI: 3,7 g (13 mMol) I + 3,2 g (13 mMol) *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-*o*-phenylendiamin. 80–110 °C (1 Stde.; Schwarzfärbung), Ausbeute 3,5 g (70% d. Th.). Sdp._{0,1} 114–117 °C; Schmp. ~ 75 °C.

$C_{14}H_{28}N_2Si_2Sn$ (398,7)

Ber. C 42,2 H 7,0 N 7,0,
Gef. C 42,4 H 7,2 N 7,3 (MG. 409,0).

Über Aromatenkomplexe von Metallen LXXXIII¹ **Bis-(cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl)-jod-Kation und seine Reaktion mit Elektronendonatoren**

ERNST OTTO FISCHER und ERWIN MOSER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München und Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforschg. **20 b**, 184–185 [1965]; eingeg. am 23. November 1964)

Vor kurzem konnten wir über das Hexafluorophosphat eines zweikernigen Bis-(cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl)-brom-Kations berichten, das bei der Reaktion von $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ mit $AlBr_3$ in fl. SO_2 entsteht². Es gelang uns inzwischen unter verschärften Bedingungen, durch Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2J$ mit $AlCl_3$ in der Schmelze bei 60° auch das entsprechende Jod-Kation zu erhalten. Dieses wurde wieder als Hexafluorophosphat aus wäßriger Lösung gefällt. Bereits bei anderen Reaktionen war vom Chlor zum Jod eine Abnahme der Tendenz, als Anion auszutreten, beobachtet worden³. Auch die geringe Neigung zur Bildung von Jodoaluminaten⁴ dürfte ein Grund für die benötigten energiereichen Reaktionsbedingungen bei der Darstellung sein. Beim Umfällen aus Aceton mit Äther erhält man das Bis-(cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl)-jod-hexafluorophosphat $[C_5H_5Fe(CO)_2J \cdot (CO)_2FeC_5H_5]PF_6$ in dunkelroten Kristallen.

$C_{14}H_{10}F_6Fe_2JO_4P$ (625,8)

Ber. C 26,87 H 1,16 F 18,22 Fe 17,85
J 20,28 P 4,95,
Gef. C 26,92 H 1,54 F 18,90 Fe 17,51
J 18,60 P 5,20.

Der diamagnetische Komplex ist bis 111° an der Luft stabil (die Bromverbindung bis 80°), zersetzt sich jedoch in Lösung. Daher zeigt das ¹H-NMR-Spektrum in Aceton (6-proz.) drei Signale bei 314, 334 und 338⁵ im Verhältnis 9 : 122 : 7; nach 24 Stdn. beträgt das Verhältnis nur mehr 9 : 33 : 7. Das Signal bei 314 kann wohl dem $C_5H_5Fe(CO)_2J$, das in Aceton (5-proz.) bei 313 absorbiert, zugeschrieben werden. Das IR-Spektrum⁶ zeigt die Normalschwingungen des π -gebundenen, symmetrischen C_5H_5 -Ringes bei 3125(s), 2915(w), 1425(s), 1114(w), 1007(m), 887(sh) und 845(s) cm^{-1} . Die Banden bei 864(sh) und 826(s) können dem PF_6^- -Anion zugeordnet werden. Die CO-Valenzfrequenzen, die gegenüber dem $C_5H_5Fe(CO)_2J$ kaum nach oben verschoben sind (2041 und 1984 cm^{-1}), gibt Tab. 1 wieder. Außerdem treten Absorptionen bei 1359(w), 1070(wsh), 1065(w), 1016(wsh), 959(w), 778(wsh), 739(w), 599(s), 560(s), 538(s), 476(s), 435(m) und 366(m) cm^{-1} auf. Das Spektrum entspricht damit bis auf das Fehlen der schwachen Schultern bei 907 und 893 cm^{-1} und der Banden bei 820 und 528 cm^{-1} dem der analogen Bromverbindung

Aus der Übereinstimmung der Spektren und den unten beschriebenen Reaktionen folgern wir, wie schon bei

¹ LXXXII Mitteil.: E. O. FISCHER u. G. HUTTNER, J. organometal. Chem. (im Erscheinen).

² E. O. FISCHER u. E. MOSER, J. organometal. Chem. (im Erscheinen).

³ K. K. JOSHI, P. L. PAUSON u. W. H. STUBBS, J. organometal. Chem. **1**, 51 [1963].

⁴ S. AHRLAND, Acta chem. scand. **10**, 723 [1956].

⁵ Die Signale sind in Hertz gegen Tetramethylsilan als internen Standard nach niedrigeren Feldern gemessen.

⁶ Die IR-Spektren sind, wenn es nicht anders vermerkt ist, in Nujol/Hostafion aufgenommen.