

# Über das Verhalten von silicium- und zinnorganischen Verbindungen bei der Synthese von Heterocyclen

On the Behaviour of Silicon and Tin Organic Compounds in the Synthesis of Heterocycles

HERBERT W. ROESKY und HAMID ZAMANKHAN

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/Main

(Z. Naturforsch. **32b**, 1390-1392 [1977]; eingegangen am 6. Juli 1977)

Cyclic Compounds, Silicon, Tin, Sulfur, Metal Organic Derivatives

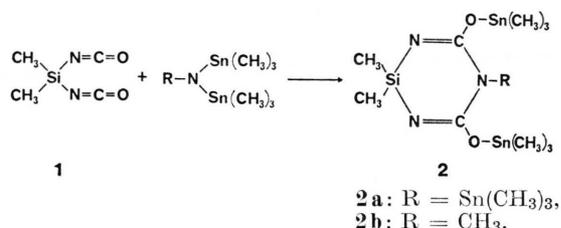
The isocyanates of silicon  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NCO})_2$  and  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  react with  $\text{CH}_3\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$  and  $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$  to yield the cyclic derivatives **2a-2b** as well as the spiro compound **3**. The structures of the compounds are discussed on the basis of  $^1\text{H}$  NMR and IR data. Mass spectra are not conclusive for assigning a certain structure.  $\text{SO}_2(\text{NCO})_2$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-S-Si}(\text{CH}_3)_3$  form a cyclic compound **4** which contains two sulfur atoms of coordination number two and four. The results of the mass spectra can be interpreted by assuming that a rearrangement occurred. **4** hydrolyses under formation of **5**.

Silicium- und zinnorganische Stickstoffverbindungen sind in den letzten Jahren bevorzugt mit Nichtmetall-Halogenderivaten zur Reaktion gebracht worden<sup>1,2</sup>. Es hatte sich gezeigt, daß die Energieänderung für die Produktbildung bei diesem Reaktionstyp besonders günstig ist. Schwierigkeiten bereitete teilweise das Aufarbeiten der Reaktionsprodukte. In Erweiterung dieser Ergebnisse konnten wir zeigen, daß Silicium-Stickstoff-Verbindungen mit Isocyanaten des Schwefels und Phosphors in der Regel unter Cyclisierung reagieren<sup>3-5</sup>. Wir waren jetzt daran interessiert, ob diese Methode auch auf Siliciumverbindungen selbst anwendbar ist, und ob dieses Verfahren dazu geeignet ist, cyclische Verbindungen herzustellen, die das gleiche Element mit unterschiedlichen Koordinationszahlen enthalten.

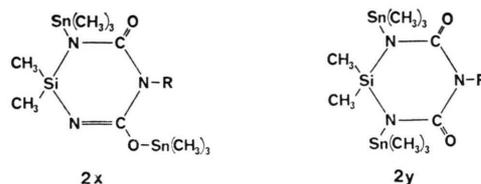
Als Modellschubstanz erschien uns für unsere Untersuchung das Dimethylsilylisocyanat **1** geeignet. Diese Verbindung reagiert in Methylchlorid mit den Zinn-Stickstoff-Derivaten  $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$  und  $\text{CH}_3\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$  unter Cyclisierung.

Mit großer Wahrscheinlichkeit kann man bei Raumtemperatur die isomeren Formen **2X** und **2Y**

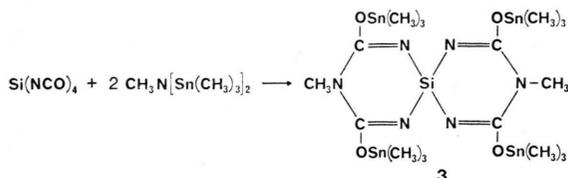
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. ROESKY, Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt 50.



ausschließen, weil man für **2a** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die Trimethylzinngruppen 2 Signale im Intensitätsverhältnis von 2:1 findet. Dabei ist das stärkere Signal nach höheren Feldstärken ( $-0,36$  ppm) verschoben und wird den beiden  $\text{O-Sn}(\text{CH}_3)_3$  in **2a** zugeordnet. In **2b** findet man diese Resonanzlinie bei  $-0,40$  ppm. In den IR-Spektren beobachtet man die charakteristischen und intensivsten Banden im Bereich von  $1630-1545 \text{ cm}^{-1}$ , die den  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Valenzschwingungen zugeordnet werden. Die Massenspektren ergeben als größtes Ion den Molekülpeak minus einer Methylgruppe. Aus den übrigen Fragmentationen kann man keine eindeutige Strukturzuordnung zugunsten von **2** treffen.



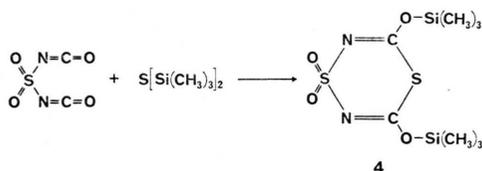
Im Anschluß an diese Reaktionen interessierte uns, wie sich das Siliciumtetraisoocyanat unter diesen Bedingungen verhält. Die Umsetzung mit zwei mol  $\text{CH}_3\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$  ergibt die Spiroverbindung **3**.



Der vollständige Reaktionsablauf im Sinne der Gleichung läßt sich anhand von IR-Aufnahmen durch die Abnahme der NCO-Valenzschwingung verfolgen. Nach  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen sind die vier  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppen bei Raumtemperatur äquivalent. Im Massenspektrum wird der Molekülpeak minus einer Methylgruppe noch mit einer relativen Intensität von 10% gefunden.

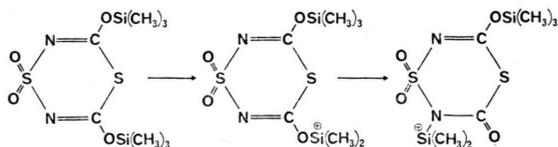
Die Reaktion zwischen  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  und  $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$  führt zu keiner isolierbaren Spiroverbindung. Das Reaktionsprodukt ist unbeständig und spaltet  $(\text{CH}_3)_3\text{SnNCO}$  ab.

Vor kurzem berichteten wir über den Einsatz von  $\text{S}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  für Ringschlußreaktionen<sup>5</sup>. Unter Anwendung dieses Reaktionsprinzips ist es möglich, cyclische Schwefelverbindungen mit unterschiedlichen Koordinationszahlen am Schwefel herzustellen. Sulfuryldiisocyanat reagiert mit  $\text{S}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  zu **4**.

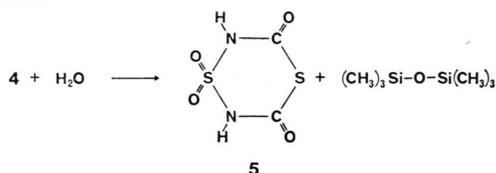


Die Umsetzung verläuft nahezu quantitativ. Nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril fällt **4** kristallin an.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird für **4** lediglich ein Signal beobachtet, und die IR-Banden bei 1635 und 1560  $\text{cm}^{-1}$  sprechen für diesen Strukturvorschlag. Nicht eindeutig in diesem Sinne interpretierbar ist das Massenspektrum. Man findet wie bei den Zinnverbindungen als höchstes Ion den Molekülpeak minus einer Methylgruppe. Aus diesem Bruchstück wird COS abgespalten. Dies ist jedoch nur möglich, wenn mindestens eine  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe am Stickstoff gebunden ist. Als wahrscheinlichere Alternative bietet sich folgender Abbaumechanismus an:



Sobald eine Methylgruppe abgespalten ist, kommt es wegen der geringeren Elektronendichte am Siliciumatom der  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe zur Umlagerung am Stickstoffatom. Aus diesem Ion wird dann COS abgespalten. Man findet COS mit einer relativen Intensität von 16%. **4** hydrolysiert unter Bildung von Siloxan.



**5** konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Wird Wasser im Überschuß zu **4** gegeben, so beobachtet man die Abspaltung von  $\text{C}(\text{O})\text{S}$ .

### Experimenteller Teil

Allgemeine Versuchsbedingungen und Meßgeräte wie unter Lit. <sup>2</sup> zitiert.

#### 2.2-Dimethyl-5-trimethylstannyl-4.6-bis-(trimethylstannyloxy)2.5-dihydro-2.1.3.5-silatriazin (**2a**)

In einem 100 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler legt man 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vor und läßt 15 ml einer Lösung von 0,02 mol (2,84 g)  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{NCO})_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 15 ml einer Lösung von 0,02 mol (10,10 g) Tris-(trimethylstannyl)amin in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig in starkem Rühren zutropfen. Die Reaktion ist stark exotherm. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvak. bleibt ein farbloses hydrolyseempfindliches Produkt zurück, das aus Acetonitril umkristallisiert wird. Schmp. 135 °C, Ausbeute: 7,7 g (60%).

$^1\text{H}$ -NMR:  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$   $\delta = -0,24$ ,  $\text{NSn}(\text{CH}_3)_3$   $-0,36$ ,  $\text{OSn}(\text{CH}_3)_3$   $-0,41$  ppm.

IR (in Nujol zwischen NaCl-Platten): 1595 sst, 1545 sst, 1390 sst, 1290 sst, 1255 st, 1180 s, 1070 s, 1020 s, 960 sst, 840 s, 790 sst, 775 st, 745 s, 725 s, 695  $\text{cm}^{-1}$  s.

MS:  $m/e =$

632 M- $\text{CH}_3$  (8%), 470 M- $\text{NSn}(\text{CH}_3)_3$  (**3**),

403  $\text{NCH}_3\text{COSn}(\text{CH}_3)_3\text{COSn}(\text{CH}_3)_3$  (**50**),

265  $(\text{CH}_3)_2\text{SiNCOSn}(\text{CH}_3)_3$  (**3**),

192  $\text{NCOSn}(\text{CH}_3)_2$  (**23**), 165  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$  (**100**)

und kleinere Bruchstücke.

$\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2\text{SiSn}_3$  (647,98)

Ber. C 24,11 H 5,14 N 6,49,

Gef. C 24,1 H 5,1 N 6,5.

*2.2.5-Trimethyl-4.6-bis-(trimethylstannyloxy)-2.5-dihydro-2.1.3.5-silatriazin (2b)*

In einem 100 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler legt man 0,02 mol (2,84 g)  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NCO})_2$  in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vor und läßt 20 ml einer Lösung von 0,02 mol (7,13 g) N-Methylhexamethyl-distannazan in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aus einem Tropftrichter unter Rühren zutropfen. Man kocht ca. 2 h lang unter Rückfluß und zieht danach das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. ab. Es bleibt ein farbloses kristallines Produkt zurück, das hydrolyseempfindlich ist und das man aus Acetonitril umkristallisieren kann. Schmp. 129 °C, Ausbeute: 5 g (50%).

$^1\text{H-NMR}$ :  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$   $\delta = -0,27$ ,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$   $-0,40$ ,  $\text{NCH}_3$   $-3,17$  ppm.

IR (mit Nujol zwischen NaCl-Platten): 1630 sst, 1590 sst, 1550 m, 1285 sst, 1260 sst, 1220 sst, 1200 m, 1180 st, 1075 sst, 1035 m, 930 sst, 850 st, 780 sst, 700  $\text{cm}^{-1}$  st.

MS:  $m/e =$

474  $\text{M-CH}_3$  (17%),  
403  $\text{NCH}_3\text{COSn}(\text{CH}_3)_3\text{COSn}(\text{CH}_3)_3$  (27),  
373  $\text{NCH}_3\text{COSn}(\text{CH}_3)_2\text{COSn}(\text{CH}_3)_2$  (8),  
279  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NNCOSn}(\text{CH}_3)_3$  (20),  
207  $\text{NCOSn}(\text{CH}_3)_3$  (6), 192  $\text{NCOSn}(\text{CH}_3)_2$  (27),  
165  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$  (100), 150  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2\text{SiSn}_2$  (498,83)

Ber. C 29,49 H 5,46 N 8,42,

Gef. C 29,5 H 5,5 N 8,4.

Mol.-Gew. (kryosk. in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) 455.

*2.2-Spiro-bis-5-methyl-4.6-bis-(trimethylstannyloxy)-2.5-dihydro-2.1.3.5-silatriazin (3)*

0,01 mol (1,96 g)  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  verdünnt mit 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden in einem 100 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler vorgelegt und dazu läßt man aus einem Tropftrichter 0,02 mol (7,13 g) N-Methylhexamethyl-distannazan in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Rühren zutropfen. Die Reaktion ist exotherm. Man rührt zwei weitere Stunden lang und zieht anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. ab. Es bleibt ein hydrolyseempfindliches Produkt zurück. **3** kann aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CH}_3\text{CN}$  umkristallisiert werden. Zersetzungspunkt bei 200 °C, Ausbeute: 3 g (35%).

$^1\text{H-NMR}$ :  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$   $\delta = -0,37$ ,  $\text{NCH}_3$   $-3,2$  ppm.

IR (mit Nujol zwischen NaCl-Platten): 1630 sst,

1600 sst, 1290 sst, 1215 st, 1185 m, 1090 sst, 940 st, 780 sst, 730 s, 690  $\text{cm}^{-1}$  st.

MS:  $m/e =$

894  $\text{M-CH}_3$  (10%), 675  
 $\text{SiNCOSn}(\text{CH}_3)_3\text{NCOSn}(\text{CH}_3)_3\text{NCOSn}(\text{CH}_3)_3\text{N}_2\text{CH}_3$   
(10),  
469  $\text{SiNCOSn}(\text{CH}_3)_3\text{NCOSn}(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_3$  (5),  
205  $\text{SiNCOSn}(\text{CH}_3)_3$  (10),  
192  $\text{NCOSn}(\text{CH}_3)_2$  (100), 165  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$  (85),  
150  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$  (20).

$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_4\text{SiSn}_4$  (909,42)

Ber. C 23,77 H 4,66 N 9,24,

Gef. C 23,8 H 4,8 N 9,1.

*4.6-Bis-(trimethylsilyloxy)-2.5-dihydro-2.5.1.3-dithiatriazin-2.2-dioxid (4)*

In einem 100 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler legt man 0,02 mol (2,96 g)  $\text{S}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vor und läßt 20 ml einer Lösung von 0,02 mol (3,56 g)  $\text{SO}_2(\text{NCO})_2$  aus einem Tropftrichter langsam unter Rühren zutropfen. Die Reaktion verläuft stark exotherm. Zur Vervollständigung der Reaktion wird nach dem Zutropfen noch 2 h lang gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. abgezogen. Es bleibt ein gelbes äußerst hydrolyseempfindliches kristallines Produkt zurück, das aus Acetonitril umkristallisiert wird. Schmp. 135 °C, Ausbeute: 6 g (90%).

$^1\text{H-NMR}$ :  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$   $\delta = -0,45$  ppm.

IR (mit Nujol zwischen NaCl-Platten): 1635 sst, 1560 sst, 1360 sst, 1260 sst, 1240 sst, 1180 sst, 975 s, 945 s, 865 sst, 840 sst, 775 st, 740 s, 705  $\text{cm}^{-1}$  sst.

MS:  $m/e =$

311  $\text{M-CH}_3$  (6%),  
251  $\text{SO}_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{NCOSi}(\text{CH}_3)_3$  (3),  
179  $\text{SO}_2\text{NCOSi}(\text{CH}_3)_3$  (3),  
174  $\text{NCOSi}(\text{CH}_3)_2\text{SCON}$  (3),  
147  $\text{NCOSi}(\text{CH}_3)_3\text{S}$  (28), 116  $\text{SN}_2\text{C}_2\text{O}_2$  (30),  
100  $\text{NCOSi}(\text{CH}_3)_2$  (33), 73  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (100),  
64  $\text{SO}_2$  (16), 60  $\text{COS}$  (16), 32  $\text{S}$  (6).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}_2$  (326,55)

Ber. C 29,43 H 5,56 N 8,58 S 19,64,

Gef. C 29,1 H 5,5 N 8,6 S 19,4.

Der Hoechst AG und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>1</sup> H. W. ROESKY, Chemiker Ztg. **96**, 659 [1972].

<sup>2</sup> U. WANNAGAT, Chemiker Ztg. **97**, 105 [1973].

<sup>3</sup> H. W. ROESKY und B. KUHTZ, Chem. Ber. **107**, 1 [1974].

<sup>4</sup> H. W. ROESKY und H. ZAMANKHAN, Chem. Ber. **109**, 2107 [1976].

<sup>5</sup> H. W. ROESKY und H. ZAMANKHAN, Z. Naturforsch., im Druck.