

# Über Additionsreaktionen von zinnorganischen Verbindungen mit N,N'-Bis(pentafluorphenyl)-schwefeldiimid

Addition Reactions of Tinorganic Compounds with N,N'-Bis(pentafluorophenyl)sulfurdiimide

Herbert W. Roesky, Wilfried Schmieder und Klaus Ambrosius

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Frankfurt/Main

Z. Naturforsch. **34b**, 197–199 (1979); eingegangen am 28. September 1978

Pentafluorophenyl Derivatives, Tin, Coordination Compounds

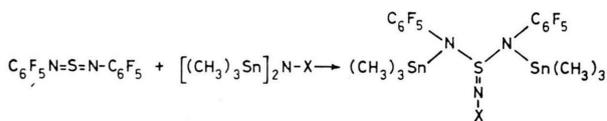
The reactions of N,N'-bis(pentafluorophenyl)sulfurdiimide with  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NCH}_3$ ,  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$  and  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NC}_6\text{F}_5$  yields the 1:1 adducts **1–3**.  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR investigations show, that fluorine atoms in the *ortho* position of the phenyl ring coordinate to the tin atom. This causes an increase of electron density at tin. A similar interpretation is given for the adduct **4** of N,N'-bis(*p*-chlorophenylsulfonyl)sulfurdiimide and  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NCH}_3$ , where an oxygen atom of the sulfonyl group is bonded to tin.

Vor einiger Zeit berichteten Hänssgen und Roelle [1], daß das N,N'-Bis(*p*-tosyl)schwefeldiimid mit zinnorganischen Verbindungen stabile Additionsprodukte liefert. Eine plausible Erklärung für diesen Sachverhalt wurde nicht gegeben. Anhand eigener Untersuchungen war uns aufgefallen, daß die kinetische Stabilität von trimethylzinnhaltigen Schwefel-Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen besonders groß ist, wenn das Zinnatom fünffach koordiniert ist [2, 3]. Dies würde auf einfache Weise erklären, warum im Gegensatz zum N,N'-Bis(*p*-tosyl)schwefeldiimid mit  $\text{CH}_3\text{NSNCH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CNSNC}(\text{CH}_3)_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSNSi}(\text{CH}_3)_3$  keine stabilen 1:1-Addukte gebildet werden, weil nur in den Addukten mit N,N'-Bis(*p*-tosyl)schwefeldiimid eine koordinative Bindung vom Sauerstoff der  $\text{SO}_2$ -Gruppe zum Zinnatom möglich ist. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen der von Hänssgen und Roelle dargestellten Additionsverbindungen ergeben Werte, die nur 20% über den berechneten liegen. Die Tendenz zu einer intermolekularen Assoziation ist bei diesen Addukten also sehr gering.

Am Ausgangspunkt dieser Untersuchungen war die Überlegung, ob man anstelle einer Sauerstoff-Zinn-Koordination eine entsprechende Bindung und Stabilisierung mit fluorhaltigen Molekülen erreichen könnte. Ein direkter Nachweis durch  $^{19}\text{F}$ -NMR-Untersuchungen wäre dann gegeben.

Als Ausgangsverbindung wählten wir das N,N'-Bis(pentafluorphenyl)schwefeldiimid  $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}=\text{S}=\text{NC}_6\text{F}_5$ . Diese Verbindung wurde durch

Umsetzung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$  mit  $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}=\text{S}\text{Cl}_2$  gewonnen [4].  $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}=\text{S}=\text{NC}_6\text{F}_5$  reagiert in Methylenchlorid mit den Zinnaminen  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{N}-\text{CH}_3$ ,  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$  und  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{N}-\text{C}_6\text{F}_5$  zu den 1:1-Addukten **1–3**.



- 1:** X =  $\text{CH}_3$ ,  
**2:** X =  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ,  
**3:** X =  $\text{C}_6\text{F}_5$ .

Die Bildung von **3** beobachteten wir auch bei der Reaktion von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$  mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  im Molverhältnis 2:1. Offenbar entsteht zunächst N,N'-Bis(pentafluorphenyl)schwefeldiimid, das dann mit weiterem  $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$  zu **3** reagiert.

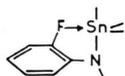
**1–3** sind farblose oder blaßgelbe kristalline Verbindungen, die in organischen Lösungsmitteln wie Methylenchlorid oder Petrolether gut löslich sind. Durch geringe Spuren von Wasser werden sie bereits hydrolysiert. Lediglich von **3** konnte im Massenspektrum bei 890 *m/e* ein schwacher Peak ( $\text{M}-\text{CH}_3$ ) beobachtet werden, während **1** und **2** die bekannten charakteristischen Fragmentierungen zeigen [5].

## Kernmagnetische Resonanzspektren

Für die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppen werden die Werte  $\delta\text{H} = 0,42$  ppm **1**, 0,62 ppm **2**, und 0,50 ppm **3** gemessen.

Durch Kopplung der Protonen mit den beiden Isotopen  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{119}\text{Sn}$  treten Satellitenpeaks auf. Die Kopplungskonstanten  $J_{\text{H-Sn}}$  liegen in der Regel zwischen 47 und 70 Hz [5]. Die vergleichsweise

niedrigen Werte von  $J_{\text{H}-^{117}\text{Sn}} = 28 \text{ Hz}$  (**1**), 21,5 Hz (**2**) und 27 Hz (**3**) deuten auf eine hohe Elektronendichte am Zinnatom hin, die durch die Ausbildung einer koordinativen Bindung des *ortho*-ständigen Fluoratoms zum Zinnatom erklärt werden kann [6–8].

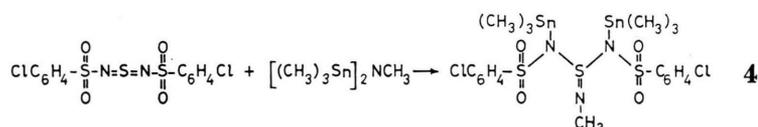


In den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren liegen die chemischen Verschiebungen der Fluoratome in *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung in dem für pentafluorierte, aromatische Sechsringe erwarteten Bereich. Die Signale der *o*- und *m*-ständigen Fluoratome sind in Dubletts von Dubletts, das *p*-ständige Fluoratom in ein Triplet von Triplets aufgespalten, die jedoch nur bei großer Auflösung der Spektren deutlich erscheinen. Die weiteren Aufspaltungen, die besonders in den Spektren von **1** und **2** zu erkennen sind, werden verursacht durch die Kopplungen der Protonen

der  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppen und durch die zusätzlichen koordinativen Bindungen der F<sub>o</sub>-Atome zum Zinn. Die dadurch bedingte Aufhebung der Äquivalenz der *o*-ständigen Fluoratome gibt Anlaß zu weiteren Aufspaltungen. In den komplexen Spektren wird keine Zuordnung von Kopplungskonstanten vorgenommen. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren zeigen im Tieftemperaturbereich ( $-80^\circ\text{C}$ ) nur im Fall von **3** eine Veränderung.

Bei Raumtemperatur erhält man die Signale für drei äquivalente  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen. Diese Äquivalenz wird durch einen schnellen Austausch der  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppen hervorgerufen. Die Austauschgeschwindigkeit wird bei  $-80^\circ\text{C}$  so weit herabgesetzt, daß eine Auftrennung der Peaks im erwarteten Intensitätsverhältnis von 2:1 erfolgt.

Um die Meßergebnisse zu komplettieren, haben wir *N,N'*-Bis-(*p*-chlorphenylsulfonyl)schwefeldiimid [9] mit  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NCH}_3$  umgesetzt und das Addukt **4** erhalten.



**4** ergibt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ebenfalls den vergleichsweise niedrigen Wert von 24 Hz für die Kopplungskonstante  $J_{\text{H}-^{117}\text{Sn}}$ , und im IR-Spektrum findet man Banden für  $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$  bei 1270 und  $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$  bei  $1140 \text{ cm}^{-1}$ . Die Absorptionen liegen im Addukt um 70 bzw.  $38 \text{ cm}^{-1}$  nach niederen Wellenzahlen verschoben als in der Ausgangsverbindung. Diese Tendenz kann auch in den von Hänssgen und Roelle [1] dargestellten Zinnaddukten beobachtet werden. Durch die koordinative Bindung eines Sauerstoffatoms der  $\text{SO}_2$ -Gruppe zum Zinnatom wird die Elektronendichte am Sauerstoff verringert, die SO-Bindungen geschwächt und damit die  $\text{SO}_2$ -Schwingungen nach niederen Wellenzahlen verschoben. Die damit parallel verlaufende Elektronendichteerhöhung am Zinnatom führt zu der relativ kleinen Kopplungskonstante  $J_{\text{H}-^{117}\text{Sn}}$ .

### Experimenteller Teil

Allgemeine Versuchsbedingungen und Meßgeräte sind unter [5] ausführlich beschrieben. Die Ausgangsverbindung  $\text{C}_6\text{F}_5$  wurde uns freundlicherweise von der Hoechst AG zur Verfügung gestellt.

#### Addukt von *N,N'*-Bis(pentafluorphenyl)schwefeldiimid und *N*-Methylhexamethyldisilazan (**1**)

In einem 100 ml Kolben werden 0,0127 mol (5,0 g)  $\text{C}_6\text{F}_5\text{NSNC}_6\text{F}_5$ , gelöst in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , vorgelegt. Aus einem Tropftrichter läßt man bei  $-75^\circ\text{C}$  0,0127 mol (4,5 g)  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NCH}_3$ , verdünnt mit 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , unter Rühren zutropfen. Dabei fällt **1** als hellgelber kristalliner Feststoff aus. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck abgezogen und das zurückbleibende Produkt aus Petroläther umkristallisiert. Schmp.  $68^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausbeute 5,2 g (54,5%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{F}_{10}\text{N}_3\text{SSn}_2$  (750,66)

|      |         |        |        |           |
|------|---------|--------|--------|-----------|
| Ber. | C 30,39 | H 2,79 | N 5,59 | Sn 31,62, |
| Gef. | C 30,2  | H 2,8  | N 5,3  | Sn 30,4.  |

$^1\text{H}$ -NMR:  $\text{SnCH}_3 \delta = 0,42 \text{ ppm}$ ,  $\text{NCH}_3 \delta = 2,8 \text{ ppm}$ ,  $J_{\text{H}-^{117}\text{Sn}} = 28 \text{ Hz}$ .

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{F}_o \delta = 150,05 \text{ ppm}$ ,  $\text{F}_m \delta = 165,37 \text{ ppm}$ ,  $\text{F}_p \delta = 167,10 \text{ ppm}$ ,  $J_{\text{F}_o-\text{F}_m} = 22,5 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{F}_o-\text{F}_p} = 5 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{F}_m-\text{F}_p} = 20 \text{ Hz}$ .

#### Addukt von *N,N'*-Bis(pentafluorphenyl)schwefeldiimid und Tris(trimethylstannyl)amin (**2**)

In einem 100 ml Zweihalskolben, der mit einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter versehen ist, werden 0,015 mol (6,0 g)  $\text{C}_6\text{F}_5\text{NSNC}_6\text{F}_5$  in 30 ml

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt. Unter intensivem Rühren tropft man 0,015 mol (7,7 g) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>N, gelöst in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, langsam zu. Nach dem Zutropfen wird die Lösung noch 14 h lang gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und die dabei ausfallenden blaßgelben Kristalle werden aus wenig Methylenchlorid umkristallisiert. Schmp. 89–94 °C (Zers.), Ausbeute 6,1 g (45,2%).

C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>F<sub>10</sub>N<sub>3</sub>SSn<sub>3</sub> (899,48)

Ber. C 28,05 H 3,00 N 4,66 S 3,56 Sn 39,58,  
Gef. C 27,2 H 3,0 N 4,3 S 3,3 Sn 36,7.

<sup>1</sup>H-NMR: SnCH<sub>3</sub> δ = 0,62 ppm, J<sub>H-<sup>117</sup>Sn</sub> = 21,5 Hz.

<sup>19</sup>F-NMR: F<sub>0</sub> δ = 149,2 ppm, F<sub>m</sub> δ = 165,1 ppm, F<sub>p</sub> δ = 167,4 ppm, J<sub>F<sub>0</sub>-F<sub>m</sub></sub> = 21 Hz, J<sub>F<sub>0</sub>-F<sub>p</sub></sub> = 5 Hz, J<sub>F<sub>m</sub>-F<sub>p</sub></sub> = 21,5 Hz.

*Addukt von N,N'-Bis(pentafluorphenyl)schwefeldiimid und N,N'-Bis(trimethylstannyl)pentafluorphenylamin (3)*

In einem 250 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Tropftrichter legt man 0,0025 mol (1,0 g) C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>NSNC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vor und läßt 0,0025 mol (1,3 g) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, unter Rühren schnell zutropfen. Danach wird die Reaktionslösung 3 h lang am Rückfluß gekocht (60 °C). Beim anschließenden Einengen und Abkühlen der Lösung auf ca. –25 °C fallen blaßgelbe Kristalle aus, die in Methylenchlorid umkristallisiert werden. Schmp. 70 °C (Zers.), Ausbeute 1,6 g (71%).

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>F<sub>15</sub>N<sub>3</sub>SSn<sub>2</sub> (902,85)

Ber. C 31,91 H 1,99 F 31,58 N 4,65 S 3,55 Sn 26,3,  
Gef. C 31,2 H 2,0 F 29,9 N 4,3 S 4,0 Sn 27,4.

<sup>1</sup>H-NMR: SnCH<sub>3</sub> δ = 0,50 ppm, J<sub>H-<sup>117</sup>Sn</sub> = 27 Hz,

<sup>19</sup>F-NMR: F<sub>0</sub> δ = 147,5 ppm, F<sub>m</sub> δ = 163,4 ppm, F<sub>p</sub> δ = 161,5 ppm, J<sub>F<sub>0</sub>-F<sub>m</sub></sub> = 21 Hz, J<sub>F<sub>m</sub>-F<sub>p</sub></sub> = 21 Hz.

*Umsetzung von [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3)*

In einem 100 ml Einhalskolben werden 0,03 mol (15,2 g) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt. Unter starkem Rühren tropft man 0,02 mol (2,7 g) S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> langsam zu. Nach Beendigung der Reaktion wird noch 5 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile bis ca. 80 °C Ölbadtemperatur im Vakuum abgezogen. Aus der Lösung des Rückstandes in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fällt bei –20 °C das Produkt in blaßgelben Kristallen aus. Ausbeute 4,2 g (43%). Analytische und spektroskopische Daten siehe oben.

*Addukt von N,N'-Bis(p-chlorphenylsulfonyl)schwefeldiimid und N-Methylhexamethyldisilazan (4)*

In einem 100 ml Kolben werden 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 0,012 mol (4,9 g) (ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>S vorgelegt. Bei –75 °C tropft man 0,012 mol (4,3 g) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>, gelöst in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, unter Rühren langsam zu. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 25 °C erwärmt und noch 1 h gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein gelber klebriger Schaum zurück. Dieser wird mit einer Mischung aus Petrolether/Methylenchlorid (4:1) schnell gewaschen und dann im Ölpumpenvakuum bei 40–50 °C Wasserbadtemperatur 6 h lang getrocknet. Danach ist das hellgelbe Produkt fest und analysenrein. Schmp. 57–58 °C, Ausbeute 6,7 g (72,7%).

C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> (767,49)

Ber. C 29,73 H 3,78 N 5,47 S 12,53 Sn 30,93,  
Gef. C 30,4 H 3,9 N 5,5 S 11,6 Sn 30,2.

<sup>1</sup>H-NMR: SnCH<sub>3</sub> δ = 0,55 ppm, NCH<sub>3</sub> δ = 2,41 ppm, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> δ = 7,44 ppm, J<sub>H-<sup>117</sup>Sn</sub> = 24 Hz.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

- [1] D. Hänsel und W. Roelle, *J. Organomet. Chem.* **63**, 269 (1973).  
[2] H. W. Roesky, G. Holtschneider, H. Wiezer und B. Krebs, *Chem. Ber.* **109**, 1358 (1976).  
[3] H. W. Roesky, K. Witt, M. Diehl, J. W. Bats und H. Fuess, *Chem. Ber.*, im Druck.  
[4] O. Glemser, S. P. v. Halasz und U. Biermann, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **410**, 591 (1968).

- [5] H. W. Roesky und K. Ambrosius, *Israel J. Chem.* **17**, 132 (1978).  
[6] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **33b**, 385 (1978).  
[7] R. Gupta und B. Majee, *J. Organomet. Chem.* **40**, 97 (1972).  
[8] H. W. Roesky und K. Ambrosius, *Z. Naturforsch.* **33b**, 759 (1978).  
[9] G. Kresze und W. Wucherpfennig, *Angew. Chem.* **79**, 109 (1967).