

**Organo- und Koordinations-
chemie des Zinns
Forschung und Anwendung**

Ve 1988/10

31. Deutscher Zinntag

Dienstag, 26. April 1988

Tagungsort:
Hotel Ramada-Renaissance
Düsseldorf 30
Nördlicher Zubringer 6



Veranstalter:
Zinn-Informationsbüro GmbH
Düsseldorf
im Namen des International Tin
Research Institute

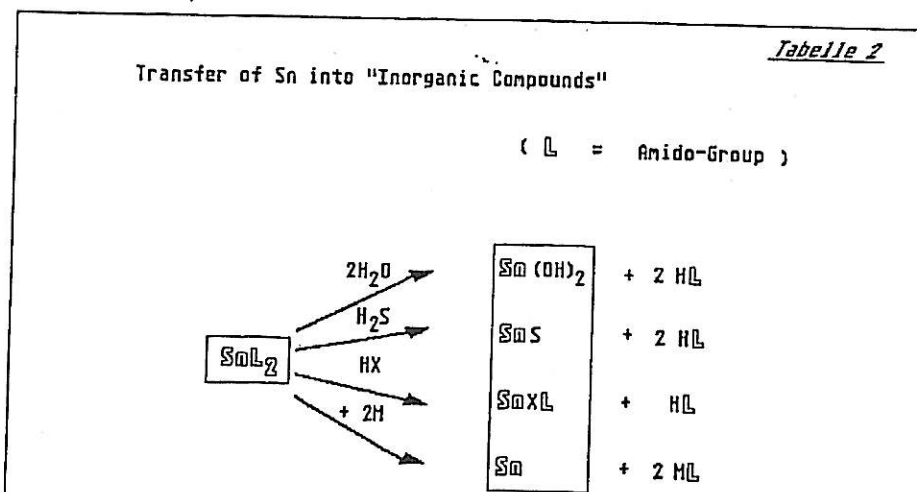
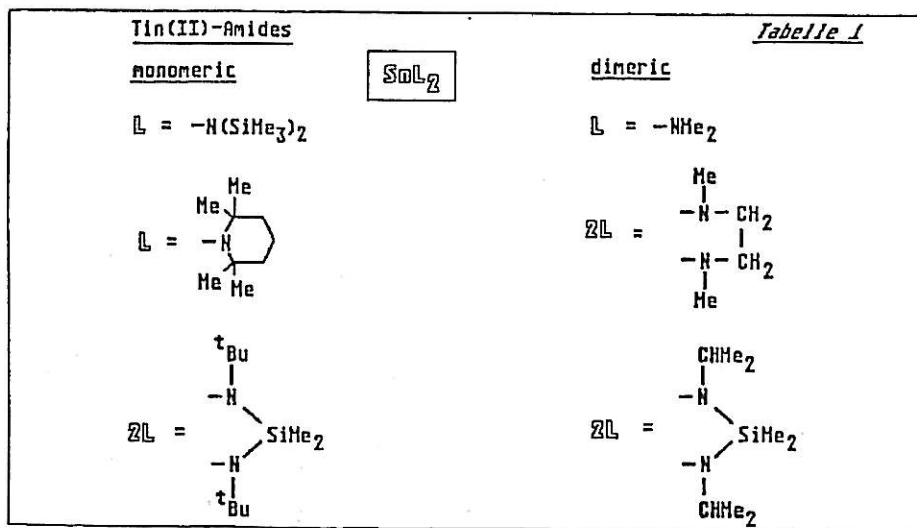
Zinn(II)-Amide : Brücken zwischen Organischer, Anorganischer und Festkörper-Chemie

M. Veith

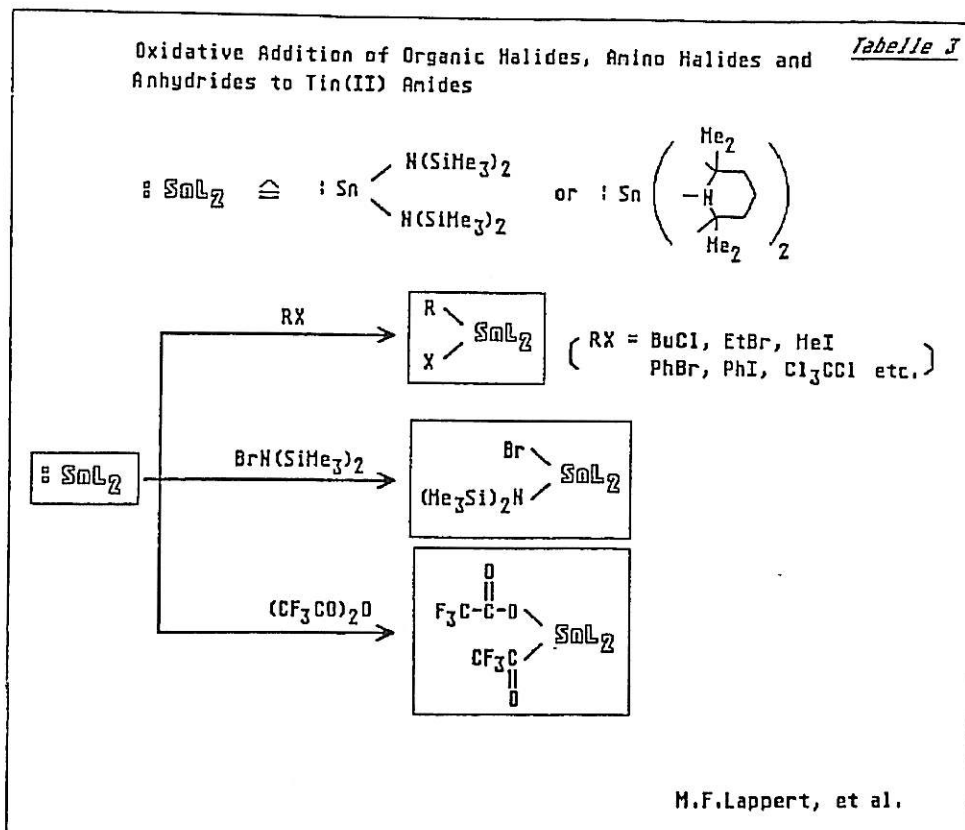
Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes,
6600 Saarbrücken

In den letzten 15 Jahren konnten unterschiedliche Amide des zweiwertigen Zinns dargestellt werden. Sie unterscheiden sich strukturell im wesentlichen dadurch, daß sie in monomerer oder in einer assoziierten, dimeren Form vorliegen können. Tabelle 1 gibt eine Auswahl unterschiedlich strukturierter Verbindungen: Es fällt auf, daß die dimeren Spezies dann auftreten, wenn die sterische Hinderung der Stickstoffsubstituenten zurückgeht.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Zinn(II)amide stellen interessante Ausgangsstoffe zur Darstellung anorganischer Zinn(II)-Verbindungen dar. Diese können aus organischer, homogener Phase durch Umsetzung mit protonenaktiven Verbindungen oder durch Umsetzung mit Metallen erhalten werden. Tabelle 2 zeigt eine Auswahl solcher Reaktionen. Der Vorteil der Methode besteht in der sehr reinen Darstellung der Verbindung in einem solvatfreien Zustand. Auch läßt sich die Methode zur Herstellung von metallischem Zinn mit großer Oberfläche einsetzen.



Oxidative Additionen an Zinn(II)amide können zur Anbindung organischer Reste an das Zinnatom benutzt werden. Wie in Tabelle 3 zu erkennen, lassen sich unterschiedliche Verbindungen erhalten. Da in den entstandenen Produkten die Amidsubstituenten durch Reaktion mit protonenaktiven Verbindungen ausgetauscht werden können, ergibt sich eine Fülle von möglichen Ligandenkombinationen.



Der Mechanismus der oxidativen Addition an Zinn(II)amide ist nach M.F. Lappert als radikalischer Prozess (Tabelle 4) zu formulieren. Der vorgeschlagene Mechanismus erklärt die Bildung von $\text{SnX}_2(\text{NR}_2)_2$ neben $\text{XSn}(\text{NR}_2)_2\text{R}'$.

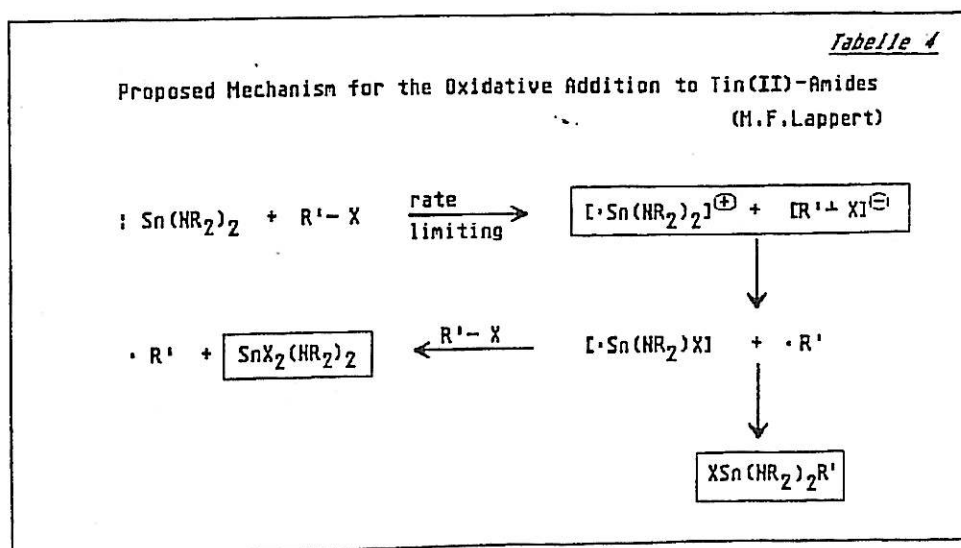
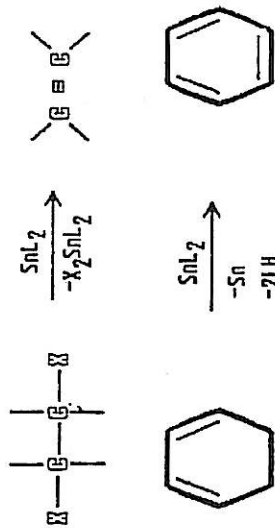
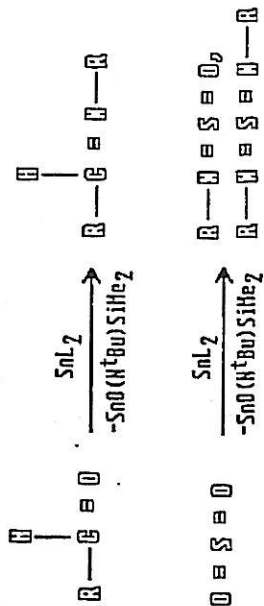


Tabella 5

Organic Reactions of SnL₂

OL₂ = (H^tBu)₂SiMe₂



Metalloporic Reactions of SnL₂

OL₂ = (H^tBu)₂SiMe₂

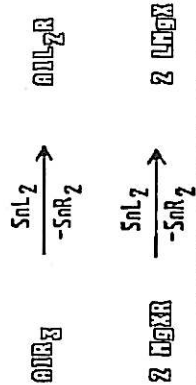
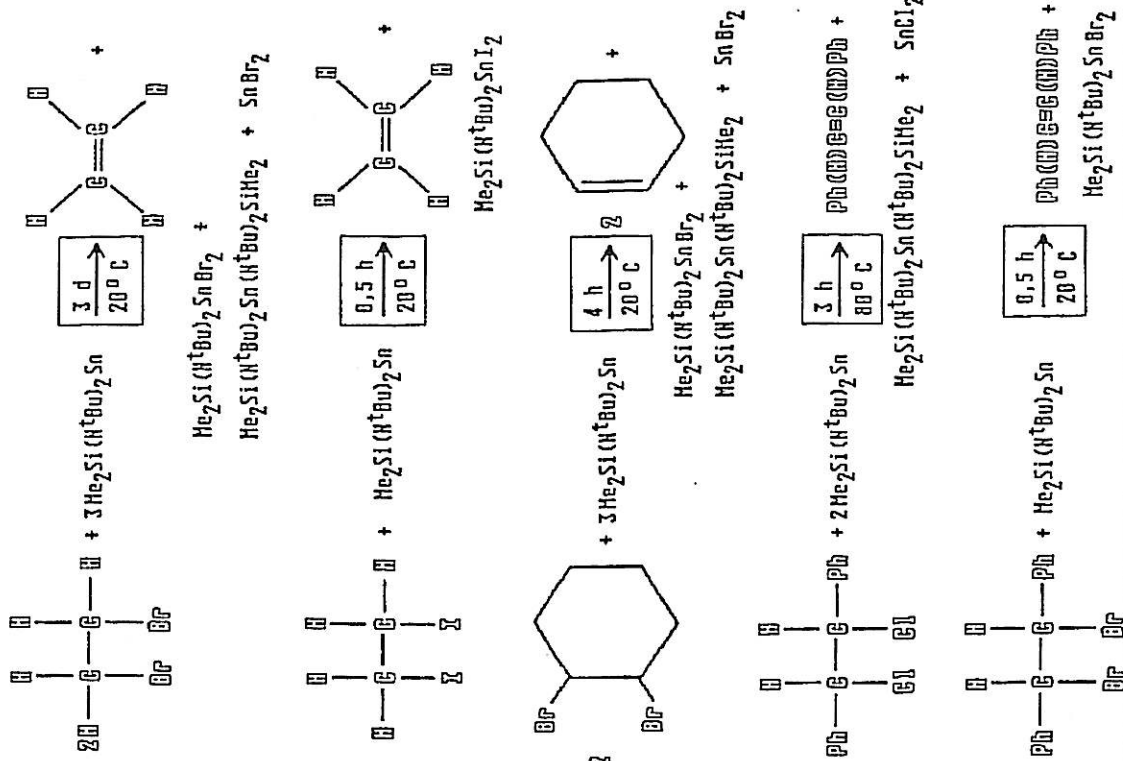
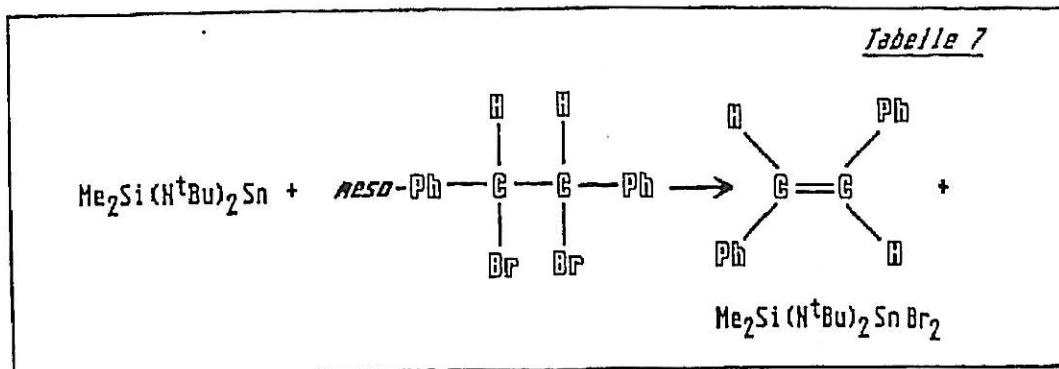


Tabella 6



Weitere Reaktionsmöglichkeiten von Zinn(II)amiden, im speziellen mit $L_2 = (N^tBu)_2SiMe_2$, sind in Tabelle 5 aufgeführt. Auf die Reduktion von 1-, 2-Dihalogenethanen sei beispielhaft eingegangen. Wie aus Tabelle 6 zu ersehen ist, hängen die Geschwindigkeit und die Bedingungen der Reaktion nicht nur vom Halogen ab, sondern auch von den weiteren Resten, die an den Kohlenstoffatomen der Ethangruppe gebunden sind. Wie die Umsetzung von *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-dibromethan mit dem cyclischen Bis(amino)stannylen zeigt (Tabelle 7), erfolgt die Übertragung der Bromatome auf das Zinn offenbar nicht in einem einstufigen Prozess, sonst müßte man *cis*-Stilben als Reaktionsprodukt erhalten; es wird aber ausschließlich *trans*-Stilben gebildet.



Als Quintessenz kann man die Reaktionen der Zinn(II)amide in unterschiedliche Kategorien einteilen: sie können wirken

1. als Reduktionsmittel
2. über das Zinnatom als Lewis-Säure
3. über die Stickstoffatome als Lewis-Basen
4. über das nichtbindende Elektronenpaar am Zinn als Lewis-Base
5. als Mehrzentreneinheit (Templat für spezifische Reaktionen)
6. ganz allgemein als ungesättigte Verbindungen.

Unvollständige Zusammenstellung zur Chemie ausgewählter Zinn(II)-Amide

Übersichtsartikel

- M.F. Lappert, Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds, 9 (1986) 129.
M. Veith und O. Recktenwald, Topics in Current Chemistry (Fortschritte in der Chemischen Forschung), Springer Verlag, 104 (1982) 1-55.
M. Veith, Nachr. Chem. Tech. Lab., 30 (1982) 940-943.
M. Veith, Comments Inorg. Chem., Vol. 4, 4 (1985) 179-191.
M. Veith, Angew.Chem. 99 (1987) 1; Angew.Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 1.

Originalarbeiten

- M.J.S. Gyane, D.H. Harris, M.F. Lappert, P.P. Power, P. Rivière und M. Rivière-Baudet, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1977) 2004.
A. Hudson, M.F. Lappert und P.W. Lednor, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 2369.
M.F. Lappert und P.P. Power, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1985) 51.
M.F. Lappert, M.C. Misra, M. Onyszchuk, R.S. Rowe, P.P. Power und M.J. Slade, J. Organomet. Chem., 330 (1987) 31-46.
C. Glidewell, D. Lloyd und K.W. Lumbard, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1987) 501, 569.
R. Marx, W.P. Neumann und K. Hillner, Tetrahedron Lett., 25 (1984) 625.
H. Preut, R.C. Obloh und W.P. Neumann, Acta Cryst., C43 (1987) 589-591.
M. Veith und M. Grosser, J. Organomet. Chem., 229 (1982) 247-256.
M. Veith und F. Töllner, J. Organomet. Chem., 246 (1983) 219-226.
M. Veith, V. Huch, J.P. Majoral, G. Bertrand und G. Manuel, Tetrahedron Lett., 24 (1983) 4219-4222.
M. Veith und V. Huch, J. Organomet. Chem., 293 (1985) 161-176.
M. Veith und V. Huch, J. Organomet. Chem., 308 (1986) 263-279.
M. Veith, M. Jarczyk und V. Huch, Chem. Ber., 121 (1988) 347-355.
M. Veith und A. Müller, J. Organomet. Chem., 342 (1988) 295-301.