

Cyclische Diazastannylene. XV [1]

Charakterisierung einer instabilen Zwischenstufe: 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-4-tert-butylammonium- 1,3,2,4λ³-diazasilastannatetidin

Von M. VEITH, G. SCHLEMMER und M.-L. SOMMER

Braunschweig, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität

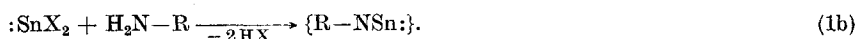
Inhaltsübersicht. Der Primärschritt in der Reaktion von 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannatetidin (**1**) mit tert-Butylamin stellt die Bildung des Lewis-Säure-Base-Adduktes **5** dar. In **5** ist an das elektrophile Zinnatom von **1** das nukleophile Stickstoffatom des tert-Butylamins koordiniert. **5** kristallisiert unterhalb -110°C in einer triklinen Zelle mit folgenden Abmessungen (konventionelle Zelle s. Tab. 2): $a = 1034(4)$, $b = 1492(5)$, $c = 654(3)$ pm, $\alpha = 89,9(3)$, $\beta = 96,8(3)$, $\gamma = 91,6(3)^{\circ}$, $Z = 2$. Oberhalb -110°C kann die triklinen Phase von **5** in eine monokline (Raumgruppe: $P2_1/m$) umgewandelt werden, die bei -90°C folgende Gitterkonstanten aufweist: $a = 1048(3)$, $b = 1513(4)$, $c = 654(2)$, $\beta = 96,9(3)^{\circ}$, $Z = 2$. Nach einer bei -90°C durchgeführten Röntgenstrukturanalyse an letzterer Phase besitzt die instabile Zwischenstufe **5** $C_s(m)$ -Punktsymmetrie. Wichtige molekulare Abmessungen sind die relativ lange Sn←N-Donorbindung von $242(3)$ pm, die Sn–N-Abstände im Ring von $211(2)$ pm sowie die trigonal-pyramidale Koordination am Zinnatom mit einem mittleren Winkel N–Sn–N von $82,3^{\circ}$. Der Diazasilastannavierring weicht um 12° von der Planarität ab, wodurch die Stickstoffatome Spitzen flacher Pyramiden einnehmen. Diese Geometrie wird durch intramolekulare N···H-Kontakte (~ 290 pm) der Amino-Wasserstoffatome mit den Stickstoffatomen des Ringes verursacht. Einige Folgerungen für den weiteren Reaktionsweg können aus der Struktur von **5** gezogen werden.

Cyclic Diazastannylenes. XV. Characterization of an Unstable Intermediate: 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-4-tert-butyl-ammonium-1,3,2,4λ³-diazasilastannatetidine

Abstract. The primary step in the reaction of 1,3-di-tert-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannatetidine (**1**) with tert-butylamine is the formation of the Lewis-acid-base adduct **5**. In **5** the electrophilic tin atom of **1** is coordinated by the nucleophilic nitrogen atom of the tert-butylamine. **5** crystallizes below -110°C in a triclinic cell with dimensions (conventional cell see Table 2): $a = 1034(4)$, $b = 1492(5)$, $c = 654(3)$ pm, $\alpha = 89.9(3)$, $\beta = 96.8(3)$, $\gamma = 91.6(3)^{\circ}$, $Z = 2$. Above -110°C the triclinic phase of **5** can be transformed to a monoclinic one (space group $P2_1/m$) with cell dimensions $a = 1048(3)$, $b = 1513(4)$, $c = 654(2)$ pm, $\beta = 96.9(3)^{\circ}$, $Z = 2$. An X-ray structural investigation of the latter phase reveals the adduct **5** to have $C_s(m)$ -point symmetry. Important molecular dimensions are the rather long donor bond Sn←N of $242(3)$ pm, the Sn–N distances within the ring of $211(2)$ pm and the trigonal pyramidal coordination of the tin atom with mean N–Sn–N angles of 82.3° . The nitrogen atoms of the ring are pyramidal disturbing the planarity of the ring by a bending of 12° . This geometry is due to intramolecular N···H contacts (~ 290 pm) of the amino-hydrogen atoms with the nitrogen atoms of the ring. Some conclusions for the reaction path can be drawn from the structure of **5**.

Einleitung

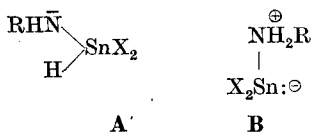
Während Isocyanide der allgemeinen Formel $R-NC:$ monomer in allen Aggregatzuständen vorliegen, konnten die analogen Iminostannylene $R-NSn:$ bisher nur als Tetramere bzw. Polymere erhalten werden [2–5]. Im Unterschied zum Kohlenstoff weicht das zweiwertige Zinn in diesen Verbindungen der Element-Stickstoff-Dreifachbindung aus und betätigt ausschließlich Einfachbindungen. Gewinnen lassen sich Isocyanide bzw. Iminostannylene nach den allgemeinen Reaktionsgleichungen (1a) und (1b) durch Umsetzung von intermediär entstehenden Carbenen bzw. stabilisierten Stannylenen mit primären Aminen.



Bei Reaktion (1a) müssen noch zusätzlich starke Basen hinzugefügt werden [6], während bei (1b) die Substituenten X als Basen wirken [2–4]. Man stellt sich die Frage, ob diesen formal analogen Reaktionen der gleiche Mechanismus zugrunde liegt. Bei der Bildung der Isocyanide nimmt man an, daß der entscheidende Schritt in der Reaktionsfolge die Einschiebung des Carbens $:CX_2$ in die $H-N$ -Bindung ist (Gl. (2)) [6].



Bei Reaktion (1b) könnte der Mechanismus ähnlich wie bei (1a) sein, was zu einer Zwischenstufe A' führen sollte.



Andererseits ist aus der Chemie des zweiwertigen Zinns bekannt, daß SnX_2 gegenüber Nukleophilen gerne als Elektronenpaarakzeptor auftritt [7]. Die Konsequenz für den Primärschritt im Reaktionsverlauf von (1b) wäre demnach die Bildung eines Lewis-Säure-Base-Adduktes vom Typ B.

Zur Klärung der Frage, welche der beiden Zwischenstufen, A' oder B, nun durchlaufen wird bzw. ob neben der formalen Ähnlichkeit der Reaktionen (1a) und (1b) noch eine mechanistische besteht, haben wir exemplarisch den Reaktionsverlauf der Umsetzung von 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidin (1) mit tert-Butylamin untersucht. Da uns das Produktspektrum dieser Reaktion bestens vertraut war [2], konnten wir uns auf die Charakterisierung des Primärschrittes beschränken.

Nachweis und Darstellung der Zwischenstufe ${}^t\text{Bu-NH}_2 \cdot \text{Sn}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2$

Das cyclische Diazastannylene 1 reagiert bei 80°C, abhängig von der Konzentration der benzolischen Lösung, innerhalb von 1 bis 3 h gemäß Gl. (3) [2, 8] mit

Nimmt man die charakteristische Farbigkeit der Lösung bzw. das Vorliegen der Absorptionsbande von **1** als Indiz, so müßten bei Zimmertemperatur gleiche molare Mengen von unverbrauchtem **1** neben bereits umgesetzten vorliegen (die Gleichgewichtskonstante kann aus Tab. 1 etwa zu $K = 2/[I]_0$ abgeschätzt werden). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sollte man daher neben den Resonanzen der Reaktionszwischenstufe **5** auch diejenigen von **1** und tert-Butylamin registrieren. Dies ist jedoch nicht der Fall: das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Gl. (4) besteht unabhängig von der Molarität der Edukte zueinander bzw. der Temperatur nur aus drei Resonanzlinien (2 für **1** und 1 für tert-Butylamin), die allerdings gegenüber den Resonanzen der isolierten Verbindungen verschoben sind. Augenscheinlich ist der Austausch der Molekülkomponenten in **5** rascher als die $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala, so daß man immer nur einen gemittelten Zustand im Spektrum antrifft. Im IR-Spektrum einer 1 molaren Lösung von **1** und tert-Butylamin in Benzol findet man im Bereich $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ bei Zimmertemperatur eine breite Absorptionsbande bei 3350 cm^{-1} .

Da sich das Gleichgewicht (4) durch Temperaturniedrigung völlig auf die Seite von **5** verschieben läßt, haben wir eine Lösung äquimolarer Mengen von **1** und tert-Butylamin in Hexan auf -78°C abgekühlt und bei dieser Temperatur das Zwischenprodukt **5** kristallisiert. **5** ist nur bei tieferen Temperaturen haltbar, zerfließt oberhalb -10°C unter Gelbfärbung und wird durch Wasser und Sauerstoff sofort zersetzt. Da die üblichen analytischen Methoden zur Charakterisierung von **5** nicht in Frage kamen, haben wir zur Bestimmung der Zusammensetzung und Struktur von **5** eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen vorgenommen. Zur Handhabung von **5** haben wir uns spezieller Tieftemperaturtechniken bedient [8, 10].

Die Verbindung **5** ist eine Reaktionszwischenstufe: Kristalle von **5** zerfallen bei Zimmertemperatur in die in Gl. (3) zusammengestellten Produkte **2**, **3** und **4**. Unterhalb -110°C kristallisiert **5** in einem triklinen Gitter, dessen Abmessungen in Tab. 2 aufgeführt sind. Oberhalb dieser Temperatur ist die triklone Phase meta-

Tabelle 2 Kristalldaten der monoklinen und triklinen Phase von **5** bei -90°C resp. -115°C

Kristallsystem Raumgruppe	monoklin $P2_1/m$	triklin (konventionelle Zelle in Klammern) wahrscheinlich $P\bar{1}$
Gitterkonstanten (pm, °)	a = 1048(3) b = 1513(4) c = 654(2) $\alpha = 90$ $\beta = 96,9(3)$ $\gamma = 90$	a = 1034(4) (1156(4)) b = 1492(5) (1492(5)) c = 654(3) (654(3)) $\alpha = 89,9(3)$ (90,1(3)) $\beta = 96,8(3)$ (117,4(3)) $\gamma = 91,6(3)$ (91,4(3))
Zellvolumen [pm ³]	V = $1030 \cdot 10^6$	V = $1001 \cdot 10^6$
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2	Z = 2
Dichte (g · cm ⁻³)	$D_x = 1,27$	$D_x = 1,31$

stabil; unter Einfluß von Röntgenlicht wandelt sie sich langsam in eine monokline Modifikation um (Konstanten s. Tab. 2!). Dieser Vorgang ist reversibel, da beim Abkühlen wieder die triklinen Phase gewonnen werden kann, die in Form von Zwillingen an (100) anfällt.

Strukturbestimmung der monoklinen Phase von 5

Ein Einkristall der monoklinen Phase von 5 wurde auf ein Weissenberg-Goniometer der Firma Stoe mit selbstentwickeltem Tiefkühlzusatz montiert und CuK α -Strahlung ausgesetzt. In Tab. 3 sind die wesentlichen Randbedingungen zusammengestellt. Die Reflexintensitäten wurden auf Filmen als Schwärzungen registriert und mit einem Photometer (Nonius, Delft, Mikrodensit II-E) vermessen. Die in Tab. 3 aufgeführten geschätzten Intensitäten beziehen sich auf den visuellen Vergleich mit einer Schwärzungsskala. Die zentrosymmetrische Raumgruppe P2 $_1$ /m ließ sich bereits aus der Pattersonsynthese entnehmen, ebenso wie das auf der Spiegelebene liegende Zinn- und Siliciumatom (Harkerebene u, 1/2, w). Die Koordinaten der leichteren Atome ergaben sich aus einer dreidimensionalen Differenz-Fourier-Synthese. Aufgrund der geringen Anzahl von Reflexen wurden die Wasserstoffatome der Methylgruppen zusammen mit den Kohlenstoffatomen als starre Gruppe behandelt (C—H = 108 pm, H—C—H = 109°) und den leichteren Atomen wurden ausnahmslos isotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. Die Wasserstoffatome am Stickstoffatom N(2) wurden auf einer

Tabelle 3 Daten zur Strukturbestimmung der monoklinen Phase von 5

Stoe-Weissenbergkamera mit selbstentwickeltem Tieftemperaturzusatz
 CuK α -Strahlung, Ni-Filter
 LP-Korrektur, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 100,7 \text{ cm}^{-1}$
 Aufnahmetemperatur: $-90 \pm 1^\circ\text{C}$
 Kristallgröße: $0,2 \cdot 0,15 \cdot 1,0 \text{ mm}^3$
 Ausgewertete Zonen: hk0, hk1, hk2, hk3 und hk4
 Kristallographisch unabhängige Reflexe: 809, davon 53 geschätzt, 80 Reflexe als 0 eingestuft.
 Gütefaktor symmetrieäquivalenter Reflexe $R = 0,071$
 Gewichtsschema: Verfeinerung von $\Sigma(|F_o| - |F_c|/W)^2$ mit $W = 1,6925/(\sigma_F^2 + 0,0024 F_o^2)$
 R-Wert: 0,079
 Verhältnis: Parameter/Reflexe = 1:10,06

Tabelle 4 Die Ortskoordinaten, die u_{ij} -Werte ($\times 10^3$) des Temperaturfaktors $\exp[-2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + 2u_{12}hka^*b^* + 2u_{13}hla^*c^* + 2u_{23}klb^*c^*)]$ und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von 5. Die angegebenen B-Werte des Temperaturfaktors $\exp(-B \sin^2 \theta/\lambda^2)$ wurden für das Zinn- und das Siliciumatom nach HAMILTON [20] aus den u_{ij} -Werten berechnet

	x	y	z	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{12}	B(10^4 pm^2)
Sn	0,1008(2)	0,2500(0)	0,4355(3)	20(1)	32(1)	26,4(9)	-9,7(9)	2,10(8)
Si	0,3382(7)	0,2500(0)	0,267(1)	21(4)	42(5)	31(2)	-0,1(4)	2,5(2)

	x	y	z	B(10^4 pm^2)
N(1)	0,234(1)	0,166(1)	0,316(2)	2,2(3)
N(2)	-0,014(3)	0,250(0)	0,092(4)	5,4(7)
C(1)	0,249(2)	0,072(1)	0,349(3)	3,1(5)
C(2)	-0,155(3)	0,250(0)	0,056(4)	2,2(6)
C(3)	0,391(3)	0,250(0)	-0,009(4)	2,8(7)
C(4)	0,499(3)	0,250(0)	0,448(5)	3,4(7)
C(11)	0,120(2)	0,026(2)	0,277(3)	3,9(5)
C(12)	0,292(2)	0,049(2)	0,579(3)	4,7(6)
C(13)	0,351(2)	0,034(2)	0,212(4)	4,8(6)
C(21)	-0,210(2)	0,168(1)	0,162(3)	3,4(5)
C(22)	-0,207(3)	0,250(0)	-0,180(5)	2,8(6)

Ebene, die den Sn—N(2)—C(2)-Winkel teilt, positioniert, wobei die Verfeinerung bei einem N(2)—H-Abstand von 102 pm und einem H—N(2)—H'-Winkel von 110,9° einem B-Wert von $5,6 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ für diese Atome ergab. Bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für Sn und Si erhält man als endgültigen Zuverlässigkeitsfaktor $R = 0,079$.

In Tab. 4 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt. Den berechneten Werten liegen die Atomformfaktoren des SHELX-Systems zugrunde [11]. Ein Vergleich zwischen den berechneten und beobachteten Strukturformfaktoren kann eingesehen werden [8].

Diskussion der Kristall- und Molekülstruktur von 5

Wie eindeutig aus Abb. 1 zu ersehen, handelt es sich bei der Zwischenstufe 5 um ein Lewis-Säure-Base-Addukt zwischen dem Diazastannylen 1 und tert-Butylamin. Die beiden Moleküle sind in 5 über eine Zinn-Stickstoffbindung miteinander verbunden, wobei das Zinnatom als elektrophiles Zentrum gegenüber dem nukleo-

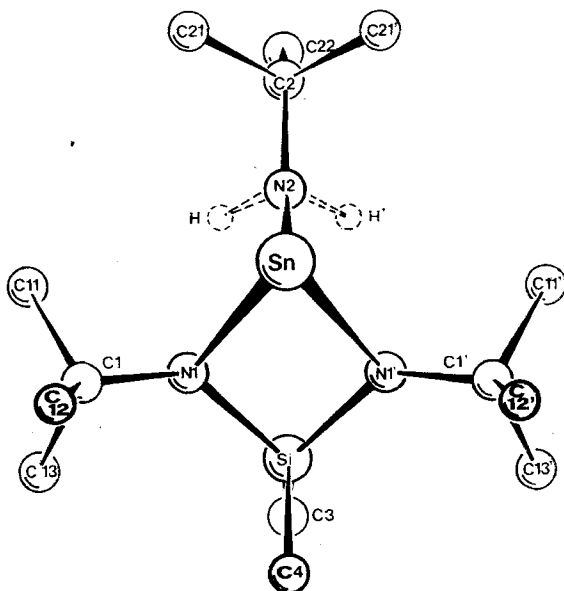


Abb. 1 Blick aus $[00\bar{1}]$ auf das Molekül 5

philen Stickstoffatom im Amin wirkt. Wir haben demnach als Primärschritt in der Reaktion zwischen dem cyclischen Stannylen 1 und dem Amin nicht eine Einschubung vom Typ A' vorliegen, sondern eine Übergangsstufe vom Typ B (s. Einleitung). Obwohl Reaktionen (1a) und (1b) formal gleich verlaufen, ist der Bildungsmechanismus von Iminostannylenen gänzlich von demjenigen der Isocyanide verschieden. Dieser Befund steht im Einklang mit den grundsätzlich andersartigen Eigenschaften von Carbenen und „Carbenanalogen“ wie den Stannylenen [12—14].

Die Moleküleinheiten 5 liegen im Kristall auf Spiegelebenen und werden über 2_1 -Achsen ineinander überführt (Abb. 2). Zwischen den Molekülen treten ausschließlich van-der-Waals-Kontakte auf, was sich aus den intermolekularen Ab-

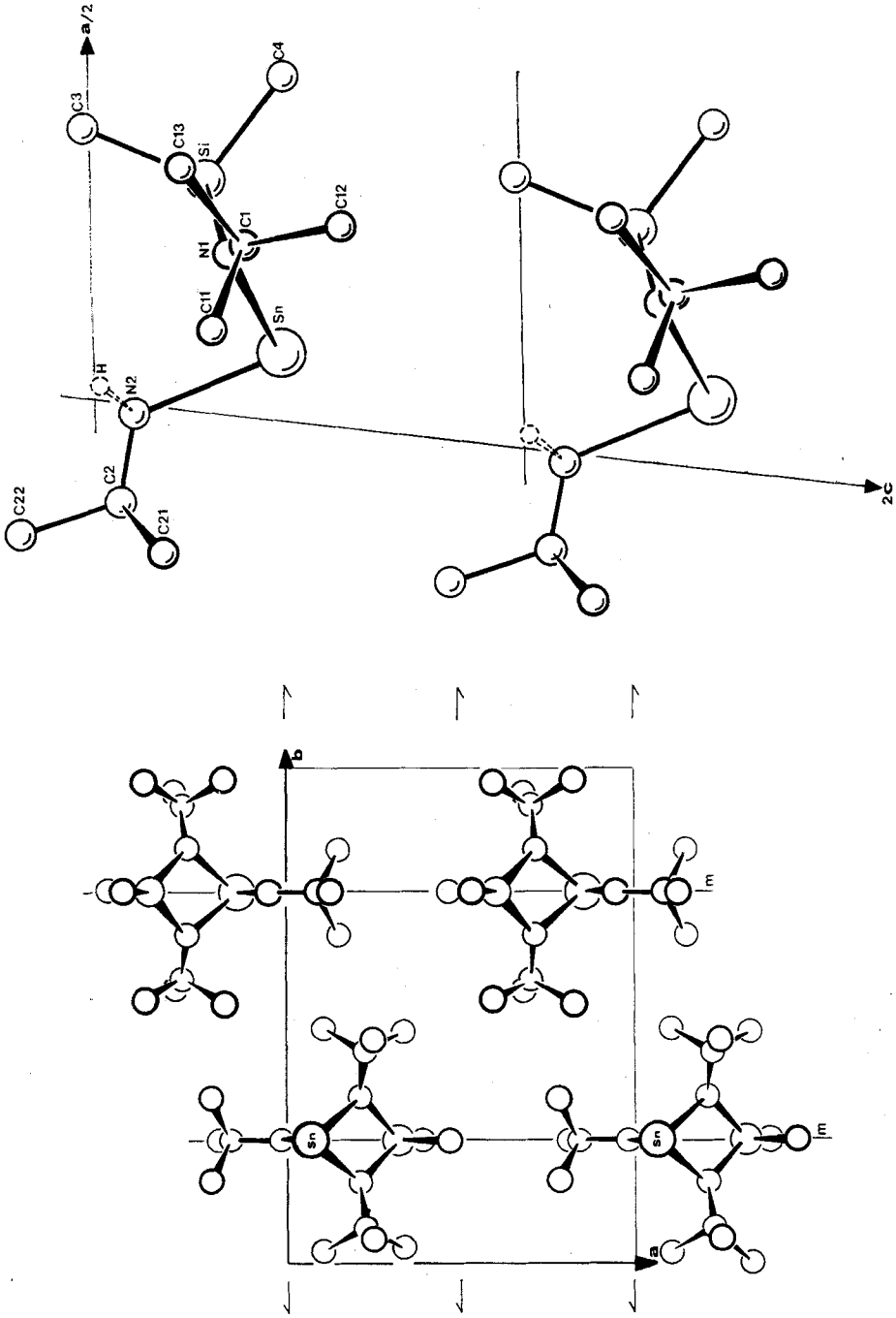


Abb. 2 Linke Seite: Anordnung der Moleküle 5 in der Elementarzelle bei Blickrichtung [001]. Rechte Seite: Stapelung der Moleküle in [001] Richtung

ständen herauslesen läßt (kürzester intermolekularer C...C-Abstand 361 pm). Die für die Packung ungünstige Anordnung der Moleküle auf Spiegelebenen [15] findet ihren Ausdruck in der Existenz einer weiteren triklinen „Tieftemperaturphase“, bei der die Moleküle wegen des Wegfalls der Spiegelebene allgemeine Lagen einnehmen und damit mehr Freiheitsgrade zur gegenseitigen Ausrichtung erhalten. Die trikliner Modifikation von **5** wird ausschließlich in Form von Zwillingen an (100) erhalten (Tab. 2). Diese Tatsache, sowie die fast gleichen Gitterkonstanten der beiden Phasen (Tab. 2), lassen vermuten, daß beim Symmetrieabbau der Raumgruppe $P2_1/m$ in die translationsgleiche minimale Untergruppe $\bar{P}1$ übergeht (vgl. [16]).

In Tab. 5 sind die wichtigsten intramolekularen Abstände und Winkel des Adduktes **5** zusammengestellt, während in Tab. 6 zum Vergleich die Zahlenwerte der monomeren Einheit von **1** aufgeführt sind. Es wird deutlich, daß die Adduktbildung kaum Änderungen in den Abmessungen des Diazasilastanna-Grundkörpers bewirkt. Das Donorstickstoffatom N(2) liegt annähernd senkrecht über dem Vierring (Abb. 1), woraus man ableiten könnte, daß dem Akzeptororbital des Zinnatoms hauptsächlich p-Charakter zukommt. Der Sn—N(2)-Abstand ist selbst für eine koordinative Bindung überraschend lang (vergleichbare Bindung im dimeren Diazastannylen **1**: 238,9 pm [17]). Diese strukturelle Besonderheit steht im Einklang mit dem chemischen Befund, daß Basenaddukte von molekularen, in Lösung monomeren Stannylenen außergewöhnlich leicht dissoziieren [14, 18].

Tabelle 5 Abstände [pm] und Winkel [°] im Molekül **5**. Bei den Standardabweichungen wurden die Ortskoordinatengenauigkeiten berücksichtigt

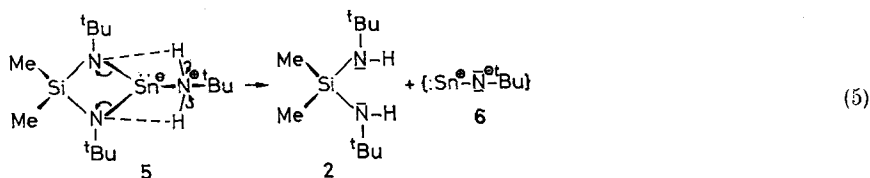
Sn—N(1)	211(2)	N(1)—Sn—N(1')	74,4(8)	C(11)—C(1)—N(1)	109(2)
Sn—N(2)	242(3)	N(2)—Sn—N(1)	86,2(7)	C(12)—C(1)—N(1)	112(2)
Si—N(1)	173(2)	N(1)—Si—N(1')	94,8(9)	C(13)—C(1)—N(1)	110(2)
Si—C(3)	195(3)	C(3)—Si—N(1)	115,1(8)	C(11)—C(1)—C(12)	110(2)
Si—C(4)	194(3)	C(4)—Si—N(1)	114,0(8)	C(11)—C(1)—C(13)	107(2)
N(1)—C(1)	144(2)	C(4)—Si—C(3)	104(1)	C(12)—C(1)—C(13)	110(2)
N(2)—C(2)	147(4)	Sn—N(1)—Si	94,7(7)	C(22)—C(2)—N(2)	112(2)
C(1)—C(11)	154(3)	C(1)—N(1)—Sn	127(1)	C(21)—C(2)—N(2)	111(2)
C(1)—C(12)	156(3)	C(1)—N(1)—Si	134(1)	C(21)—C(2)—C(22)	109(2)
C(1)—C(13)	158(3)	Sn—N(2)—C(2)	122(2)	C(21)—C(2)—C(21')	105(3)
C(2)—C(21)	156(3)	Diederwinkel: Sn—N(1)—N(1')/N(1)—N(1')—Si	168(1)		
C(2)—C(22)	157(4)	Diederwinkel: Sn—Si—N(1)/Sn—Si—N(1')	175(2)		

Tabelle 6 Vergleich einiger Bindungsabstände [pm] und Winkel des Moleküls **5** (vorliegende Arbeit) mit dem monomeren Molekül **1** [17]

	5	1
Sn—N(1)	211(2)	209,1(8)
Si—N(1)	173(2)	170,6(8)
N(1)—C(1)	144(2)	147(1)
N(1)—Sn—N(1')	74,4(8)	73,2(4)
N(1)—Si—N(1')	94,8(9)	94,0(5)
Sn—N(1)—Si	94,7(7)	94,4(4)

Besonders interessant am Molekül **5** ist die Umgebung der Stickstoffatome N(1) bzw. N(1') (Abb. 1). Im Gegensatz zum freien Diazastannylene **1**, bei dem die Stickstoffatome streng innerhalb der Ringebene in der Mitte einer trigonal planaren Koordinationsfigur liegen, sind sie im Addukt **5** leicht pyramidal. Die Stickstoffatome N(1) und N(1') sind um 22 pm aus der Ringebene in Richtung N(2) herausgehoben, was ein Abknicken des Diazasilastannvierringes um 12° bewirkt. Die Ursache für die beobachtete Deformation ist offenbar in den beiden röntgenographisch nicht genau lokalisierbaren (s. oben) Wasserstoffatomen des Stickstoffatoms N(2) zu suchen, die sich in einem Abstand von maximal 290 pm von N(1) bzw. N(1') befinden. Es bestehen mithin schwache intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen N(2) und N(1) bzw. N(1'), die durch die Aminwasserstoffatome ausgelöst werden. Dementsprechend findet man auch für den Sn—N(2)—C(2) Winkel mit 122° einen Wert, der wesentlich größer ist als der erwartete Tetraederwinkel von 109°. Hierbei ist natürlich mit zu berücksichtigen, daß die tert-Butylgruppen um C(1), C(1') und C(2) einen maximalen Abstand zueinander anstreben.

Versucht man aus der geometrischen Anordnung der Edukte in der Zwischenstufe **5** auf den Reaktionsablauf in Gl. (3) zu schließen, so drängt sich ein Mechanismus auf, bei dem die N(1)···H bzw. N(1')···H-Bindungen sozusagen Reaktionskoordinaten darstellen, auf denen die Wasserstoffatome nur noch verschoben werden müssen (Gl. (5)).



Die Zwischenstufe **6** stabilisiert sich dann durch Anlagerung an **1** und Bildung des Produktes **3** oder durch Oligomerisierung und Reaktion mit tert-Butylamin zu **4**. Inwieweit dieser auf der Struktur der reaktiven Zwischenstufe **5** basierende Vorschlag zutrifft, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Stickstoff als Schutzgas in Hochvakuumapparaturen durchgeführt. ¹H-NMR-Spektren wurden auf einem Hitachi-Perkin-Elmer R-24-B, 60 MHz-Gerät und UV-Spektren auf einem Beckman-Spektralphotometer Acta T.N. III erhalten.

1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-4-tert-butylammonium-1,3,2,4λ³-diazasilastannatetidin (**5**).

Zu einer Lösung von 2 ml (2,48 g; 0,0078 Mol) 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannatetidin (**1**) [19] in 10 ml Hexan tropft man bei -50°C langsam unter Rühren 0,8 ml (0,99 g; 0,0076 Mol) frisch destilliertes und getrocknetes tert-Butylamin. Die anfangs gelbe Lösung entfärbt sich vollständig und wird danach durch Abdampfen des Lösungsmittels eingedunstet, bis farblose Nadeln von **5** auskristallisieren. Durch vorsichtige Temperaturerhöhung bringt man den Festkörper bis auf wenige Kristallkeime in Lösung und kristallisiert bei -40°C innerhalb mehrerer Stunden erneut aus. Nach Trennung vom Lösungsmittel wird die feste Substanz bei -50°C und 10⁻² Torr

getrocknet. Die Kristallauswahl und die röntgenographischen Untersuchungen erfolgen in einem Stickstoffstrom von -90°C nach bewährten Verfahren [8, 10].

IR-Spektrum einer äquimolaren Lösung von **1** und tert-Butylamin in Benzol im Bereich 3300 bis 3500 cm^{-1} : $\nu_{\text{N-H}} = 3350\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** und tert-Butylamin in Toluol, δ -Werte gegenüber internem TMS positiv zu tieferem Feld, Integrationen in Klammern; alle Lösungen sind 1 molar bezogen auf **1**; f gibt das molare Verhältnis von tert-Butylamin zu **1** wieder:

- a) ($f = 0,5$) 0,31(2,0), 0,98(1,5), 1,20(6,0); c) ($f = 2,0$) 0,28(2,0), 0,99(6,0), 1,19(6,0);
 b) ($f = 1,0$) 0,31(2,0), 0,99(3,0), 1,22(6,0); d) ($f = 3,0$) 0,28(2,0), 1,01(9,0), 1,20(6,0).

Zum Vergleich: ($f = 0$) 0,36(1,0); 1,24(3,0); ($f = \infty$) 0,94 (tert-Butylgruppe). UV-Spektrum von **1** in Hexan im Bereich $12000\text{--}45000\text{ cm}^{-1}$; die Zahlenwerte (in cm^{-1}) stehen für die Maxima der Banden, in Klammern sind die entsprechenden Absorptionskoeffizienten ($1 \cdot \text{Mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) angegeben: 25906(1117), 28736(2033), 34483(3150), 39683(4024).

Thermolyse der Kristalle von **5**. Kristallines farbloses **5** wird von -50°C auf Zimmertemperatur innerhalb einer halben Minute erwärmt. Beim Schmelzen der Kristalle entsteht eine gelbgefärbte Flüssigkeit, aus der nach einiger Zeit eine kristalline Substanz ausfällt. Nach 2 h werden die Zersetzungsprodukte in Benzol gelöst und über $^1\text{H-NMR}$ -Spektren als **2**, **3** und **4** (siehe allgemeiner Teil) identifiziert [2].

Sämtliche Berechnungen wurden auf der Anlage ICL 1906 des Rechenzentrums der TU Braunschweig unter Verwendung des Programmsystems SHELX-76 [11] durchgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und der Hoechst AG danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] XIV. Mitteilung; M. VEITH u. M. GROSSER, J. Organomet. Chem. **229**, 247 (1982).
- [2] M. VEITH, M. L. SOMMER u. D. JÄGER, Chem. Ber. **112**, 2581 (1979).
- [3] M. VEITH, M. GROSSER u. O. RECKTENWALD, J. Organomet. Chem. **216**, 27 (1981).
- [4] M. VEITH u. G. SCHLEMMER, Chem. Ber., **115**, 2141 (1982).
- [5] M. VEITH, J. Organomet. Chem. Libr. **12**, 319 (1981).
- [6] J. D. ROBERTS u. M. C. CASERIO, Basic Principles of Organic Chemistry, S. 684, W. A. Benjamin, New York 1965.
- [7] GMELIN, Handbuch der Anorganischen Chemie, Zinn, Teil C5, S. 3–62, Springer, Berlin, 1977.
- [8] G. SCHLEMMER, Dissertation, TU Braunschweig, 1982.
- [9] M. VEITH, Z. Naturforsch. **35b**, 20 (1980).
- [10] M. VEITH u. H. BÄRNIGHAUSEN, Acta Crystallogr. **B 30**, 1806 (1974).
- [11] G. M. SHELDRIK, Program for Crystal Structure Determination. Version SHELX-76.
- [12] W. KIRMSE, Carbene Chemistry, 2nd Edit., Academic Press, New York 1971.
- [13] O. M. NEFEDOV, S. P. KOLESNIKOV u. A. I. IOFFE, J. Organomet. Chem. Libr. **5**, 181 (1977).
- [14] M. VEITH u. O. RECKTENWALD, Topics in Current Chemistry, **104**, 1 (1982).
- [15] A. I. KITAGORODSKY, Molecular Crystals and Molecules, Academic Press, New York 1973.
- [16] H. BÄRNIGHAUSEN, Match, Commun. Math. Chem. **9**, 139 (1980).
- [17] M. VEITH, Z. Naturforsch. **33b**, 7 (1978).
- [18] J. D. COTTON, P. J. DAVIDSON u. M. F. LAPPERT, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 2275.
- [19] M. VEITH, Angew. Chem. **8**, 287 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **14**, 263 (1975).
- [20] W. C. HAMILTON, Acta Crystallogr. **12**, 609 (1959).

Bei der Redaktion eingegangen am 6. April 1982.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. M. VEITH, G. SCHLEMMER und M.-L. SOMMER, Inst. f. Anorg. Chemie d. TU, Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig