

Beiträge zur Chemie des Bors, CIII¹⁾

Über ein dimeres Diazastannaboretidin: Darstellung, dynamisches Verhalten und Molekülstruktur

Hermann Fußstetter und Heinrich Nöth *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 19. Februar 1979

$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Li}$ und SnCl_2 liefern instabiles $\text{Sn}[\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$, während die Umsetzung von SnCl_2 mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NLi}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ unter $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ -Abspaltung zu dem dimeren Diazastannaboretidin **4b** führt. Dieses System zeigt oberhalb von 60°C fluktuierendes Verhalten. Nach einer Röntgenstrukturanalyse besitzt **4b** eine tricyclische, aus drei Vierringen bestehende Wannenstruktur.

Contributions to the Chemistry of Boron, CIII¹⁾

A Dimeric Diazastannaboretidine: Preparation, Dynamic Behaviour, and Molecular Structure

$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Li}$ and SnCl_2 yield unstable $\text{Sn}[\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$; however, the reaction of SnCl_2 with $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NLi}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ leads to the dimeric diazastannaboretidine **4b** with elimination of $\text{B}(\text{CH}_3)_3$. **4b** shows fluctuating behaviour at $>60^\circ\text{C}$. According to its X-ray structure, **4b** possesses a tricyclic tub form structure built from three condensed four-membered rings.

N-Lithioaminoborane^{2,3)} sollten im Vergleich zu den ihnen zugrunde liegenden Aminoboranan stärker nucleophil und damit geeignete Reagenzien für die Einführung der Borylaminogruppe sein. Wir berichten hier über Versuche zur Synthese von (Borylaminostannylene).

Reaktionen

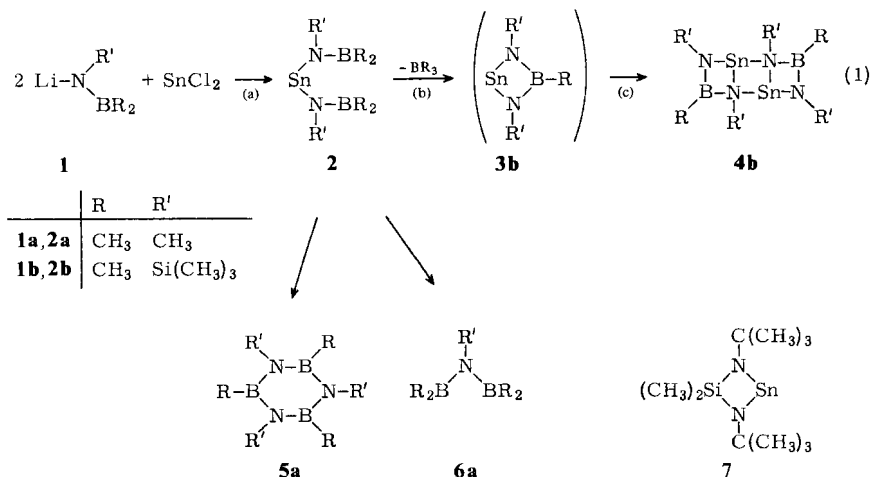
Eine Lösung von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Li}$ (**1a**) in Ether/Triethylamin reagiert bei -40°C mit SnCl_2 zu einer dunkelroten Lösung und unlöslichem LiCl . Obgleich die NMR-Daten der Lösung auf die Bildung von $\text{Sn}[\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**2a**) hinweisen, mißlang dessen Isolierung. Isoliert wurden Hexamethylborazin **5a** sowie Pentamethyldiborylamin **6a**. Der nichtflüchtige Rückstand schien nach NMR-Daten zwar noch **2a** zu enthalten, lieferte aber letztlich nur eine in Ether unlösliche ölige Phase, die nicht charakterisiert werden konnte.

Sowohl die Bildung von **5a** wie **6a** läßt sich durch Zersetzung von **2a** erklären: $3\text{2a} \rightarrow \text{5a} + 3\text{SnCH}_3[\text{N}(\text{CH}_3)\text{B}(\text{CH}_3)_2]$ oder $3\text{2a} \rightarrow 2\text{5a} + 3\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ bzw. $2\text{a} \rightarrow \text{6a} + \frac{1}{x}[\text{SnNCH}_3]_x$. Jedoch könnte die Borazinbildung SnCl_2 -katalysiert aus **1a** erfolgen, wobei **1a** gegenüber SnCl_2 vor allem methylierend wirken könnte²⁾. Die breiten ¹H-NMR-Signale, die zwischen $\delta = 0.6$ und 0.2 beobachtet wurden, legen aber CH_3B -Einheiten nahe, nicht CH_3Sn -Gruppen.

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979

0009-2940/79/1111-3672 \$ 02.50/0

Zum Zurückdrängen von Zersetzungs- und Umlagerungsreaktionen setzten wir $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{Li})\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (**1b**) ein. Dieses Borylamid sollte sich chemisch ähnlich wie $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ⁴⁾ verhalten und zu einem der Verbindung $\text{Sn}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2$ ähnlichen Produkt führen.



SnCl_2 reagiert in Ether glatt mit **1b** bei -20°C . Aus der eingeeengten tiefroten, bei Raumtemperatur gelbroten Lösung liefert mehrmaliges Umkristallisieren schließlich farblose Kristalle, denen aber nicht die Zusammensetzung von **2b**, sondern von **3b** zukommt. Molmassebestimmungen weisen das Produkt als **4b**, d. h. als Dimeres von **3b** aus.

Der elektronische und sterische Effekt der Trimethylsilylgruppen verhindert somit die Zersetzung von **2b** – oder seiner Vorstufe $\text{ClSnN}(\text{R}')\text{BR}_2$ – nicht. Vielmehr entspricht dieses Verhalten dem anderer Bis(borylamino)element-Verbindungen, etwa von $\text{CH}_3\text{P}(\text{NR}' - \text{BR}_2)_2$ ⁶⁾, wobei das nach (1b) erwartete $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ nachgewiesen wurde. Da die Zusammensetzung des aus den Filtraten erhaltenen roten Rückstands, der sicher nicht einheitlich ist, unbekannt ist und auch seine NMR-Daten keine sichere Zuordnung ermöglichen, können wir über die Zwischenstufen, die zu **4b** führen, keine Angaben machen. Der in (1a–c) dargestellten Abfolge kommt jedoch eine gewisse Wahrscheinlichkeit zu⁷⁾.

Da Zinn(II)-amide durchwegs assoziiert, meist dimer sind^{5,8)}, könnte auch **2b** vor der Kondensation dimerisieren. Im Gegensatz zu **3b** ist der Vierring $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NC}(\text{CH}_3)_3)_2\text{Sn}$ ⁹⁾ **7** jedoch monomer. Die stärkere sterische Abschirmung der N-Atome durch die *tert*-Butylgruppen könnte ein Grund dafür sein, daß das SiN_2Sn -System nicht assoziiert¹⁰⁾.

NMR-Spektren und dynamisches Verhalten

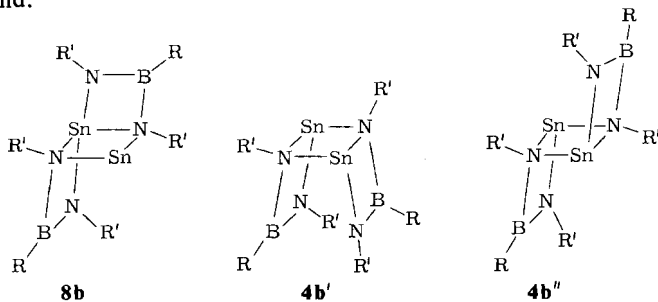
Die aus NMR-Spektren entnommenen chemischen Verschiebungen für **4b** enthält Tab. 1, die auch einige Vergleichsverbindungen mit aufführt.

Tab. 1. NMR-Daten von (Borylamino)stannylene, **2a** und **4b** sowie von Vergleichsverbindungen

	$\delta^{11}\text{B}$	CH_3B	$\delta^1\text{H}$ CH_3N	CH_3Si	$\delta^{119}\text{Sn}$	Lösungs- mittel
$(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{NHCH}_3^2)$	45.7	0.18	2.65	—	—	Ether
$(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{NLiCH}_3^2)$ 1a	44.6	0.15	2.82	—	—	Ether
$[(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{NCH}_3]_2\text{Sn}$ 2a	50.2	0.39 0.29	2.83	—	—	Ether/Pentan
$(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{NHSi}(\text{CH}_3)_3^3)$	51.8	0.34 0.29	—	0.13	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{NLSi}(\text{CH}_3)_3^3)$ 1b	51.0	0.33 0.56	—	0.07	—	Ether
$[\text{CH}_3\text{B}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Sn}]_2$ 4b	43.5	0.30	—	0.21 0.10	120	Pentan

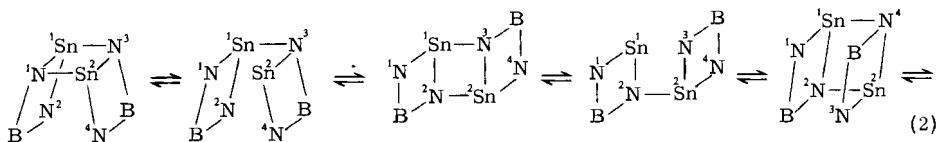
Die Zuordnung der NMR-Signale zur Verbindung **2a** aus der Reaktionslösung folgt a) aus dem korrekten Flächenverhältnis der in der Tabelle angegebenen ^1H -NMR-Signale, b) aus der 1:1-Aufspaltung der $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Signale, die auf gehinderte Rotation um die BN-Bindung hinweist und c) aus der Lage des ^{11}B -NMR-Signals. Der Assoziationsgrad von **2a** ist allerdings unbekannt; bei einer Dimerisierung über Sn-N-Koordination sollten mindestens zwei CH_3N -Signale resultieren. Dies ist offensichtlich nicht der Fall, weshalb vielleicht durch Etheranlagerung stabilisiertes **2a** in Lösung vorliegt.

Der im Vergleich mit **1b** stärker abgeschirmte Borkern in **4b** legt eine relativ hohe π -Elektronendichte am Boratom nahe. Das Boratom ist von zwei N-Atomen flankiert, von denen allerdings nur eines eine BN- π -Bindung ausbilden kann. ^{11}B -NMR-Signale von Bis(amino)boranen liegen zwischen $\delta = 28$ und $35^{11)}$. Die damit verglichen schwächere Abschirmung von **4b** ist auf die Gegenwart eines Stickstoffs vom Ammonium-Typ, den Einbau des Bors in ein Vierringsystem und die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe zurückzuführen¹¹⁾. In Übereinstimmung mit dem Konstitutionsvorschlag für **4b** stehen die beiden gleichintensiven ^1H -NMR-Signale der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen. Signalanzahl und -intensität schließen eine Reihe symmetrischer und unsymmetrischer Strukturvorschläge aus. Eine Alternative zu **4b** bietet der mit den NMR-Daten verträgliche Vorschlag **8b**. Hinzu kommt, daß für **4b** verschiedene geometrische Isomere, wie **4b'** oder **4b''**, denkbar sind.



Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren führen zur Koaleszenz der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Signale bei 60°C . Dabei verändert das CH_3B -Signal seine Lage kaum, das $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Signal nimmt, wie erwartet, eine gemittelte Lage bei $\delta = 0.15$ ein. Da man auf Grund

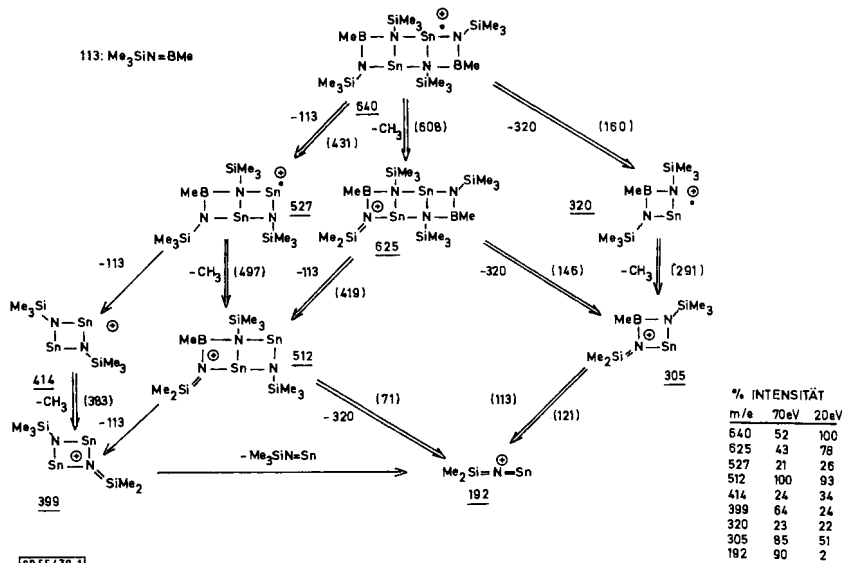
der massenspektrometrischen Fragmentierung **8b** ausschließen kann, und für **4b** eine relativ rigide Struktur folgt, kann man annehmen, daß nicht etwa eine Monomerisierung für die Äquivalenz der Me_3Si -Protonen verantwortlich ist, sondern daß es bereits genügt, eine der beiden $\text{Sn}-\text{N}$ -Bindungen zu lösen, so daß die verschiedenen Isomeren sich rasch ineinander umwandeln können und fluktuierendes Verhalten ermöglichen. (2) zeigt diese Vorstellung. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Substituenten nicht eingezeichnet.



Dabei gehen wir davon aus, daß sich die koordinativen $\text{Sn}-\text{N}$ -Bindungen lösen und wieder knüpfen. Aus der Koaleszenztemperatur und dem größten Linienabstand ermittelten wir eine Aktivierungsenthalpie von $33 \pm 8 \text{ kJ/mol}$.

Massenspektrum

Das Ergebnis der massenspektrometrischen Analyse faßt die Abb. 1 zusammen. Doppelt ausgezogene Pfeile kennzeichnen Fragmentierungen, die durch metastabile Peaks abgesichert sind. Die aufgeführten Strukturen für die Kationen sind als Vorschläge anzusehen. Insbesondere für die kleinen Fragmente ist es schwer, sinnvolle Angaben zur wahrscheinlichen Konstitution der Ionen aufzuführen.



CB 55/79.1

Abb. 1. Fragmentierung von **4b** beim elektronenstoßinduzierten Zerfall. Die durch Doppellinien gepfeilten Übergänge sind durch metastabile Peaks (Masse in Klammern) abgesichert. Die aufgeführten Massenzahlen entsprechen isotopenbereinigten Peaks (^{120}Sn , ^{28}Si , ^{11}B , ^{12}C); ihre Intensitäten für den Zerfall bei 70 bzw. 20 eV finden sich neben dem Abbauschema, das Strukturvorschläge für die beobachteten Peaks zeigt

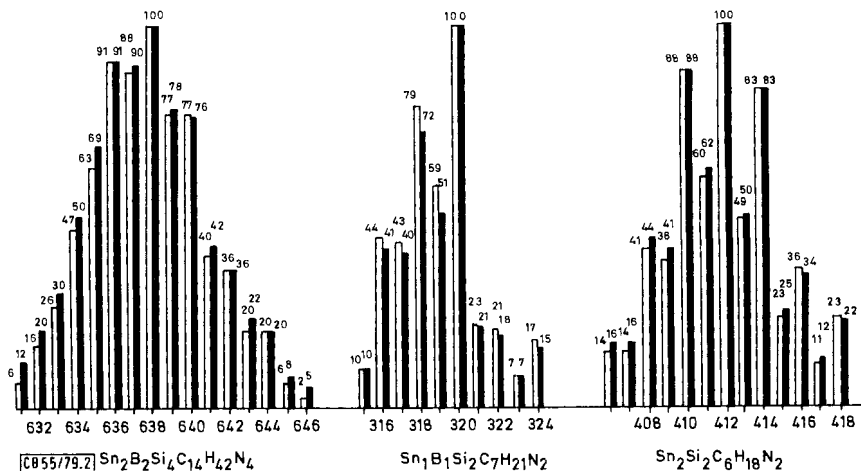


Abb. 2. Vergleich von berechneten (leere Balken) und beobachteten (ausgefüllte Balken) Isotopenmustern einiger Ionen

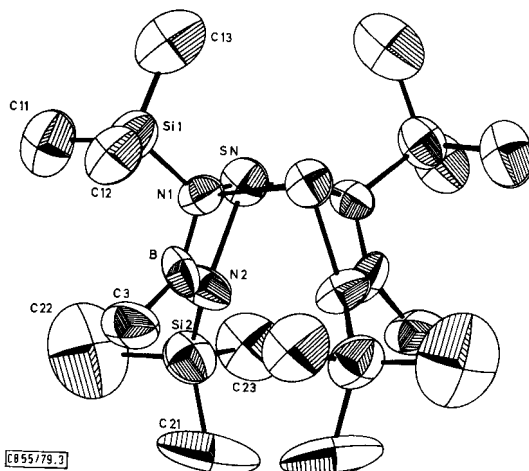
Die Zuordnung der Peaks erfolgte durch Überprüfung der komplexen Isotopenmuster (Abb. 2) mit den mit eigenen Programmen berechneten. Bei 20 eV ist das Molekülion der Basispeak, bei 70 eV hingegen das um eine $(CH_3)_3SiNBCH_3$ -Gruppe ärmere Fragment. Die Hauptfragmentierung setzt vom Molekülion aus unter Abspaltung einer CH_3 -Gruppe ein, wobei wir auf Grund von Erfahrungen mit Methylboranen annehmen, daß diese von einer $(CH_3)_3Si$ -Gruppe abgelöst wird. Die Abspaltung monomerer Borazineinheiten $(CH_3)_3SiNBCH_3$ ist im Hinblick auf die bekannt leichte Fragmentierung isoelektronischer Carbocyclen unter Acetylenabspaltung nicht überraschend. Untergeordnet erfolgt die Ablösung einer monomeren Diazastannoboretidin-Einheit vom Molekülpeak, in ausgeprägterem Maße aber vom $M - 15$ -Peak, da dann ein resonanzstabilisierter BN_2Sn -Vierring die positive Ladung übernehmen kann.

Molekül- und Kristallstruktur

Um zu entscheiden, ob **4b** die Molekülstruktur **4b'** oder **4b''** besitzt oder eine andere, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Abb. 3 zeigt den ORTEP-Plot der Molekülstruktur. Die Tabellen 2–4 enthalten die Lage- und thermischen Parameter (ohne H-Atome)¹²⁾, die Atomabstände und Winkel sowie ausgewählte beste Ebenen und Diederwinkel, bzw. Winkel zwischen Ebenennormalen.

Wichtigstes Ergebnis der Strukturbestimmung ist der Beleg für die Wannenform der drei kondensierten Vierringe. Die kristallographische zweizählige Achse durchstößt den Mittelpunkt des zentralen Sn_2N_2 -Vierrings. Die $Sn - N$ -Abstände in diesem Ring sind nicht identisch und unterscheiden sich, wenn auch geringfügig, um 2 pm. Außerdem liegt ein nicht planarer Sn_2N_2 -Vierring vor, der um die $N1N1'$ -Achse abgelenkt ist mit einem Winkel zwischen den Ebenennormalen von 18.1° . So ist es möglich, daß der

Abb. 3. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **4b**Tab. 2. Lageparameter und anisotrope Temperaturparameter von **4b** (mit Standardabweichungen) (Zur Definition der Temperaturparameter: $\exp[-1/4(b_{11}h^2a^*2 + \dots + 2b_{12}hka^*b^* + \dots)]$)

Atom	x/a	y/b	z/c	b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃
Sn	0.53378 (8)	0.41348 (9)	0.13149 (107)	5.04 (6)	6.56 (7)	6.17 (7)	-0.53 (7)	1.27 (5)	0.53 (8)
N1	0.40740 (82)	0.39599 (83)	0.21156 (100)	5.07 (66)	4.39 (78)	6.09 (74)	0.63 (57)	0.87 (56)	0.80 (64)
N2	0.48368 (86)	0.28472 (85)	0.12053 (109)	4.83 (70)	6.00 (81)	7.61 (86)	-0.92 (64)	2.10 (69)	-1.46 (70)
B	0.40656 (123)	0.30437 (155)	0.17289 (163)	3.81 (101)	6.87 (146)	6.40 (124)	-1.30 (100)	-0.41 (94)	-1.50 (107)
Si1	0.31703 (33)	0.4644 (40)	0.18642 (44)	4.59 (25)	7.18 (33)	7.26 (34)	1.43 (24)	0.76 (24)	0.55 (28)
Si2	0.51697 (39)	0.20151 (41)	0.04237 (49)	7.16 (34)	8.00 (37)	7.89 (37)	0.05 (29)	1.26 (30)	-2.46 (32)
C11	0.27831 (159)	0.45302 (209)	0.05345 (202)	5.53 (129)	12.75 (204)	9.27 (173)	0.12 (138)	1.07 (122)	3.00 (150)
C12	0.22619 (177)	0.44122 (194)	0.26818 (245)	7.98 (144)	10.46 (196)	7.66 (196)	2.17 (127)	2.22 (125)	2.25 (137)
C13	0.35175 (229)	0.57687 (223)	0.21696 (259)	10.73 (190)	11.26 (230)	11.19 (215)	1.87 (155)	5.52 (182)	4.86 (195)
C21	0.50752 (334)	0.09113 (244)	0.10230 (311)	20.86 (388)	5.72 (149)	14.40 (295)	1.34 (211)	6.98 (266)	-0.98 (190)
C22	0.44223 (389)	0.20369 (420)	-0.07722 (519)	13.17 (545)	19.42 (440)	12.15 (274)	-1.25 (332)	3.79 (337)	-5.94 (268)
C23	0.63120 (167)	0.21504 (197)	0.01657 (266)	7.67 (152)	10.96 (208)	14.18 (252)	-0.96 (143)	4.04 (155)	-2.52 (187)
C3	0.32300 (217)	0.24449 (207)	0.17791 (415)	7.77 (191)	3.59 (174)	15.31 (295)	0.06 (131)	-0.86 (199)	0.80 (160)

CB 55/79. Tab. 2

SnNSn-Winkel an den tetrakoordinierten Ringstickstoffen nur auf 96.1° komprimiert werden muß, während der Winkel an den Zinn-Atomen offenbar leicht unter 90° bis auf 82.3° zu zwingen ist.

Eine wesentlich stärkere Verzerrung findet man für die beiden symmetrieäquivalenten SnN₂B-Vierringe; sie besitzen die Form eines schiefwinkligen Vierecks, sind aber fast eben gebaut. Der Sn – N2-Abstand zum trigonal koordinierten Stickstoff ist mit 210 pm wesentlich kürzer als zum tetrakoordinierten Stickstoff (223; 225 pm). Die beobachteten Sn – N-Abstände entsprechen Bindungslängen, die in anderen Verbindungen des Sn^{II} mit Sn – N-Bindungen gefunden wurden¹³). Die beiden BN-Abstände, 142

Tab. 3. Atomabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) in **4b**

Sn-N1	225.4 (13)	N1-Sn-N1'	82.26 (46)	N1-Si1-C13	107.41 (119)
Sn-N1'	223.1 (13)	Sn-N1-Sn'	96.11 (49)	C11-Si1-C12	109.17 (130)
Sn-N2	210.5 (13)	Si1-N1-B	120.10 (116)	C11-Si1-C13	112.06 (141)
N1-Si1	174.4 (14)	Sn-N1-B	86.76 (101)	C12-Si1-C13	105.63 (145)
N1-B	148.4 (27)	Sn-N1-Si1	121.59 (60)	N2-Si2-C21	112.17 (145)
N2-Si2	172.4 (15)	Sn2-N1-B	115.28 (108)	N2-Si2-C22	107.55 (201)
N2-B	142.2 (24)	Sn2-N1-Si1	112.52 (65)	N2-Si2-C23	110.09 (112)
B-C3	156.9 (39)	N1-Sn-N2	66.90 (49)	C21-Si2-C22	108.18 (237)
Si1-C11	183.1 (27)	N1'-Sn-N2	94.63 (50)	C21-Si2-C23	106.14 (168)
Si1-C12	182.8 (29)	Sn-N2-B	94.36 (110)	C22-Si2-C23	112.77 (218)
Si1-C13	183.0 (35)	Sn-N2-Si2	127.49 (76)		
Si2-C21	186.5 (38)	Si2-N2-B	135.88 (128)		
Si2-C22	190.0 (66)	N1-B-N2	111.74 (158)		
Si2-C23	180.0 (27)	N1-B-C3	121.65 (211)		
Sn-Sn'	333.5	C3-B-N2	126.05 (217)		
N1-N1'	295.0	N1-Si1-C11	109.90 (101)		
B-N2'	314.0	N1-Si1-C12	112.64 (106)		

[C955/79.Tab.3]

Tab. 4. Beste Ebenen und ausgewählte Diederwinkel

Ebene durch	Abstand (pm)	Ebene durch	Abstand (pm)
N1	-13.42	Sn	-2.47
Sn	13.42	N1	2.47
N1'	-13.42	N2	2.47
Sn'	13.42	B	-2.47
Winkel zwischen Ebenennormalen		Diederwinkel	
N1SnN1' - N1Sn'N1'	18.13°	N2'Sn'N1B	9.84°
SnN1Sn' - SnN1'Sn'	20.45°	C3BN1Si1	42.56°
N1Sn'N1'Sn - SnN1N2B	105.27°	N2BN1Si1	129.36°
		C3BN2Si2	4.03°

und 148 pm, entsprechen Bindungen zu einem trigonal- bzw. tetrakoordinierten Stickstoff. Da nur der trigonale Stickstoff zur π -Bindung mit dem Boratom geeignet ist, und Systeme mit einer einzigen BN(π)-Bindung kurze BN-Abstände aufweisen (136–140 pm), entspricht der hier ermittelte Wert (142 pm) einer BN-Bindung, wie man sie in $B[N(CH_3)_2]_3$ vorfindet¹⁴. In Übereinstimmung damit steht das schwach abgeschirmte B-Atom. Andererseits muß die BN-Bindung zum tetrakoordinierten Stickstoff als kurz (148 pm) eingestuft werden. Für Amin-Boran-Addukte ermittelte man BN-Abstände von 152–164 pm¹⁵. Da der tetrakoordinierte Stickstoff aber an dreifach koordiniertes B gebunden ist, darf man einen um ≈ 10 pm kürzeren Abstand erwarten. Somit paßt auch der hier beobachtete BN-Abstand in den Erfahrungsbereich.

Eine Betrachtung der Bindungswinkel des SnN_2B -Ringes lehrt, daß das trigonal-planare Bor am hartnäckigsten versucht, seinen 120° -Winkel zu bewahren. Es gibt nur um $\approx 8^\circ$ nach, der trigonal-planare Stickstoff hingegen um $\approx 16^\circ$, der tetrakoordinierte um $109.5^\circ - 86.8^\circ = 22.7^\circ$, und der $NSnN$ -Winkel sinkt sogar auf 67° ab!

Die beste Ebene des Vierrings SnN_2Sn steht zu der des Vierrings SnN_2B in einem Winkel von 105.3° , die beiden SnN_2B -Ring-Ebenen schließen einen Winkel von 30.5° ein. Damit ergeben sich B–N-Abstände zwischen den beiden SnN_2B -Ringen von 314 pm, das ist etwa das Doppelte des kovalenten BN-Einfachbindungsabstands. Trotz der damit aufgezeigten geringen BN-Wechselwirkung über die Ringe hinweg, könnte die Polarität $\text{B}-\overset{+\delta}{\text{N}}-\overset{-\delta}{\text{N}}$ für die ungewöhnliche Wannenform verantwortlich sein. Diese Vermutung wird gestützt durch die Molekülstruktur des dimeren Stannylens $\{\text{Sn}[\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\}^{13}$, in der drei Vierringe SnN_2Si , Sn_2N_2 , SnN_2Si im Sinne des Strukturvorschlages **4b''** angeordnet sind. In dieser Struktur ist der zentrale Sn_2N_2 -Vierring mit Sn–N-Abständen von 224 und 239 pm stärker verzerrt als in **4b**, dafür aber weitgehend planar. Die dachförmige Abwinkelung des zentralen Sn_2N_2 -Ringes in **4b** bedingt einen relativ kurzen Sn–Sn-Abstand von 333.5 pm. Dieser ist zwar länger als der in kovalenten Sn–Sn-Verbindungen (bis 278 pm) gefundene, aber merklich kürzer als im weißen Zinn (377 pm)¹⁶.

Die Si–N-Abstände unterscheiden sich nicht sehr; man könnte eine etwas längere Bindung zum tetrakoordinierten N erwarten. Jener zum N_2 -Atom entspricht analogen Systemen¹³. Der SiN_2B -Winkel von 136° belegt, daß die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe stark nach außen abgedrängt wird.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* für die Förderung unserer Arbeiten. Ganz besonderen Dank schulden wir Herrn Prof. *H. G. von Schnering* und Herrn Dr. *K. Peters*, MPI für Festkörperforschung, Stuttgart, für eine erste Strukturbestimmung von **4b**. Für experimentelle Mitarbeit danken wir Herrn cand. chem. *U. Kerkmann*. Die Massenspektren nahm Frau *D. Ewald* auf, NMR-Spektren Fräulein *G. Bienlein* und Herr Dr. *B. Wrackmeyer*. Mikroanalysen fertigten Frau *L. Moser* und Herr *K. Schönauer*. Ihnen allen danken wir für ihre Mithilfe.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. – Massenspektren: CH7-Gerät von Varian. – NMR-Spektren: Varian-Geräte A-60 und HA-100; ¹¹⁹Sn-Spektrum: Bruker WP 200; Standards iTMS , $\text{eBF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $\text{eSn}(\text{CH}_3)_4$; Angabe der δ -Werte: positiv bei niedrigerem Feld.

Die Metallierung von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3^2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3^3$ folgte Literaturvorschriften.

Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NLiCH}_3$ mit SnCl_2 : 3.55 g $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ (50 mmol) wurden metalliert und in die Lösung nach Zugabe von 7 ml Triethylamin bei -40°C und unter Rühren in 4 h portionsweise 4.75 g wasserfreies SnCl_2^{17} (25 mmol) eingetragen. Nach 48 h lag eine dunkelrote Lösung vor, aus der sich LiCl rasch absetzte. Das Unlösliche (2.0 g) wurde abgefrittet und das Filtrat eingeeengt. Im ¹H-NMR dieser Lösung wurden folgende Signale beobachtet ($\delta^1\text{H}$): 0.30 (3.5), 0.39 (3.2), 2.83 (2.5) (**2a?**); 0.47 (2.8), 2.88 (2.9) (**5a**); 0.58 (2.8); ($\delta^{11}\text{B}$): 35.0, 50.6, 58.5. Nun wurde weiter eingeeengt und der Rückstand „sublimiert“ (bis 80°C , 10^{-4} Torr). Das erhaltene Sublimat, farblose Nadeln, erwies sich als verunreinigtes **5a**; $\delta^1\text{H}$: 0.47 (10), 2.86 (10) **5a**, $\delta^{11}\text{B}$: 36.7, daneben wenig **2a?**: $\delta^1\text{H}$: 0.31 (2.0), 0.39 (2.0), 2.83 (2.0), $\delta^{11}\text{B}$: 50.6. Die in einer N_2 -gekühlten Falle aufgefangenen flüchtigen Produkte bestanden neben Pentan, Ether und Triethylamin aus $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$: $\delta^1\text{H}$: 0.59 (4), 2.87 (1), $\delta^{11}\text{B}$: 58.8. Der „Sublimationsrückstand“, ge-

löst in Ether/Pentan, zeigte NMR-Signale für **2a**: $\delta^1\text{H}$: 0.29, 0.39 (8.5), 2.83 (4.0); $\delta^{11}\text{B}$: 50.2. Aus dieser Lösung schied sich ein schweres, tiefrotes Öl ab, das in THF unlöslich war.

Dimeres 4-Methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazastannaboretidin (4b): 6.45 g (8.5 ml, 50 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{BNHSi}(\text{CH}_3)_3$ wurden mit 3.45 ml einer 1.45 M $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$ -Lösung (50.0 mmol) lithiert³⁾. Nach 15stdg. Rühren setzte man in 3 h 3.66 g wasserfreies $\text{SnCl}_2^{17)}$ (19.3 mmol) bei -70°C in kleinen Portionen zu. Die Suspension färbte sich langsam gelb, bei langsamem Auftauen auf Raumtemp. wurde sie dunkelrot. Ein ^{11}B -NMR-Signal der Reaktionslösung bei $\delta = 86$ wies auf $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ als weiteres Produkt der Reaktion hin. Nach weiteren 24 h Rühren wurde von einem blaßgelben Niederschlag abgetrennt (1.8 g, 110% für LiCl) und das Filtrat auf ca. 10 ml eingeeengt. Nach Zugabe von 10 ml Hexan schieden sich bei -20°C orangefarbene Kristalle von **4b** ab, deren Menge sich nach 5maligem Umkristallisieren aus Hexan zwar wesentlich verminderte, die aber dann erst farblos und analysenrein anfielen; Schmp. $149\text{--}155^\circ\text{C}$. Ausb. 0.8 g (6.5%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_4\text{Si}_4\text{Sn}_2$ (637.8) Ber. C 26.36 H 6.64 B 3.39 N 8.78 Si 17.61 Sn 37.21
Gef. C 25.59 H 6.51 B 3.06 N 8.39 Si 16.00 Sn 37.35

Kristall- und Molekülstrukturbestimmung

4b, $\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_4\text{Si}_4\text{Sn}_2$, Molmasse 637.8, kristallisiert aus Hexan in monoklinen Rhomben. Ein etwa $0.2 \times 0.2 \times 0.1$ mm großer Kristall wurde unter Argon in ein Markröhrchen montiert und bei Raumtemperatur auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer vermessen. Die Elementarzelle ergab sich zu $a = 1522.5$ (6), $b = 1521.4$ (8), $c = 1318.2$ (8) pm, $\beta = 92.75$ (4)°, $V = 3.0501$ (26) $\cdot 10^9$ pm³, $\rho_{\text{gef.}} \approx 1.3$ g cm⁻³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.35$ g cm⁻³, $Z = 4$.

Präzessionsaufnahmen zeigten systematische Auslöschungen für hkl : $h + k \neq 2n$ und $h0l$: $l \neq 2n$, d. h. $C2/c$ oder Cc als mögliche Raumgruppen. Mit monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung und Omega-Scan-Technik wurden für $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ und hkl -Grenzen von $-15, 0, 0$ bzw. $15, 15, 15$ 2909 Reflexe gemessen. Ein zusätzlicher PSI-Scan mit 11 Reflexen mit 2θ von 3° bis 21° ergab 238 Meßdaten zur empirischen Absorptionskorrektur ($\mu = 18.0$ cm⁻¹). Nach Datenreduktion verblieben 2539 unabhängige Reflexe, wobei bei 1856 Reflexen $I > 1.96\sigma(I)$ war.

Der Wilson-Plot begünstigte die zentrosymmetrische Raumgruppe $C2/c$. Eine MULTAN-Lösung ($E_{\text{min}} 1.8$, probability limit .97) zeigte eine Schweratomlage mit einem Abstand von 320 pm zu seinem durch die zweizählige Achse erzeugten „Spiegelbild“ (plausibler Sn–Sn-Abstand in einem Sn_2N_2 -Vierring). Differenz-Fourier-Methoden ergaben die restlichen Nichtwasserstoffatome. Eine „Full-Matrix-Least-Squares“-Verfeinerung mit isotropen Temperaturparametern konvergierte bei $R = 0.13$, anisotrop bei $R = 0.095$. Eine weitere Differenz-Fourier-Synthese wies 15 von 21 Wasserstoff-Atompositionen aus, die restlichen wurden unter Annahme von Tetraederwinkeln und einem C–H-Abstand von 1.0 Å erzeugt. Die Struktur verfeinerte jetzt zu $R = 0.089$. Sinnvolle Lagen aller H-Atome blieben nicht erhalten.

Eine Verfeinerung mit allen Reflexen mit $F_o \geq 25$ und $(\sin \theta)/\lambda \leq 0.5$ ($\pm 2\theta \leq 42^\circ$) konvergierte bei $R \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 0.059$ (1056 Reflexe)¹⁶⁾.

Die letzte Differenz-Fourier-Synthese zeigte noch Restelektronendichten von 0.7 e/Å³ und geringer. Die Packung in der Elementarzelle wird im wesentlichen durch die van der Waals-Kontakte der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen bestimmt.

An einem anderen Kristall wurde eine Strukturbestimmung am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart bei Herrn Prof. Dr. H. G. von Schnering mit der Raumgruppe Cc durchgeführt. Ohne Einbeziehung der H-Atome und ohne Absorptionskorrektur wurde ein R -Wert von 0.04 erzielt. Es ergaben sich aber derart ungewöhnliche Bindungsabstände und -winkel und hohe Diskrepanzen zwischen sich entsprechenden Abständen im Molekül (z. B. N2Si2 189 und 154 pm, N1B 139 und 166 pm), daß diese Lösung wegen der unplausiblen Bindungsabstände trotz des niedrigen R -Wertes nicht akzeptabel ist.

Literatur

- ¹⁾ CII. Mitteil.: *H.-O. Berger, H. Nöth, G. Rub und B. Wrackmeyer*, Chem. Ber., im Druck.
- ²⁾ *H. Fußstetter und H. Nöth*, Chem. Ber. **110**, 3829 (1977).
- ³⁾ *H. Fußstetter und H. Nöth*, Chem. Ber. **111**, 3596 (1978).
- ⁴⁾ *U. Wannagat*, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **6**, 225 (1964).
- ⁵⁾ *D. H. Harris und M. J. Lappert*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 895; *C. D. Schaeffer jr. und J. J. Zuckerman*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7160 (1974). – *M. F. Lappert, Ph. P. Power, M. J. Slade, L. Hedberg, K. Hedberg und V. Schomaker*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 369, beschreiben die Struktur von zwei monomeren Aminostannylenen in der Gasphase.
- ⁶⁾ *W. Storch, W. Jaksties, H. Nöth und G. Winter*, Angew. Chem. **89**, 494 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 478 (1977).
- ⁷⁾ So sind etwa monomere Diazasilastannetidine ebenfalls tiefrot gefärbt.
- ⁸⁾ *P. Foley und M. Zeldin*, Inorg. Chem. **14**, 2264 (1975).
- ⁹⁾ *M. Veith*, Z. Naturforsch. Teil B, **33**, 1 (1978).
- ¹⁰⁾ Wir haben auch $\text{Sn}[\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{BCH}_3]$ dargestellt, das wie **4b** ebenfalls dimer in Lösung vorliegt. Über diese Verbindung berichten wir an anderer Stelle nach Abschluß strukturchemischer Untersuchungen.
- ¹¹⁾ *H. Nöth und B. Wrackmeyer*, NMR-Basic Principles and Application, Vol. 14, Herausgeber: *P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld*; Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin 1978.
- ¹²⁾ Die Strukturfaktorliste ist bei den Autoren abrufbar, desgleichen die vollständige Liste der Lagedparameter der Atome.
- ¹³⁾ *M. Veith*, Z. Naturforsch. Teil B **33**, 7 (1978).
- ¹⁴⁾ *A. H. Clark und C. A. Anderson*, Chem. Commun. **1969**, 1082.
- ¹⁵⁾ Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Chemical Society, Spec. Publ. **11** (1958), Supplement **18** (1965).
- ¹⁶⁾ Diese Einschränkung wird dadurch gerechtfertigt, daß die Absorptionskorrektur bei großen 2θ -Winkeln aufgrund der verwendeten Korrekturreflexe ungenauer wurde. Eine versuchsweise durchgeführte Strukturbestimmung mit den unkorrigierten Daten konvergierte bei $R = 0.086$ (eingeschränkter Datensatz $R = 0.056$). Signifikante Unterschiede ergaben sich nur bei den Si2–C-Bindungslängen, die von 187 bis 198 pm variierten und die somit nicht auf eine Verbesserung schließen ließen.
- ¹⁷⁾ *G. Brauer*, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. I, S. 646, F. Enke Verlag, Stuttgart 1960.