

Darstellung, Struktur und Stereoisomerie von 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadistibetidenen

Bernd Ross*, Johannes Belz und Martin Nieger

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 13. November 1989

Key Words: 1,3,2,4-Diazadistibetidine, 1,3-di-*tert*-butyl- / Geometrical isomers

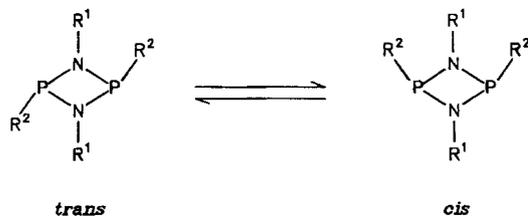
Synthesis, Structure, and Stereoisomerism of 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadistibetidines

Starting from 1,3-di-*tert*-butyl-2,4-dichloro-1,3,2,4-diazadistibetidine a series of 1,3,2,4-diazadistibetidines $[R-SbN-tBu]_2$ with $R = OMe$ (2), OPh (3), $OtBu$ (4), $N(Tms)_2$ (5), $P(Tms)_2$ (6), Me (7), and tBu (8) has been synthesized. The NMR spectra

prove most of the reaction products to be mixtures of geometrical isomers. The structure of *trans*-tetra-*tert*-butyldiazadistibetidine **8a** was confirmed by X-ray structure determination.

Zur Frage der geometrischen Isomerie bei substituierten Diazadiphosphetidenen wurden in den letzten Jahren zahlreiche Untersuchungen durchgeführt^{1,2)}. Als maßgebend für das bevorzugte Auftreten der *cis*- oder *trans*-Konformation erwies sich das Substitutionsmuster des P(III)-N-Vierlings (Schema 1).

Schema 1



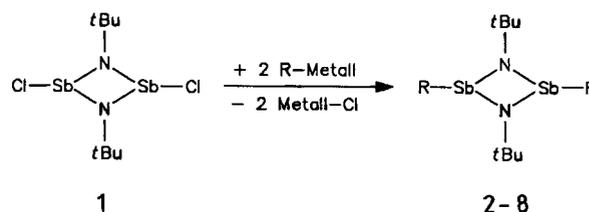
Wir berichten hier über die *cis/trans*-Isomerie der analogen Sb(III)-N-Ringsysteme. Untersucht wurden Diazadistibetidine mit gleichem Substitutionsmuster wie bekannte Diazadiphosphetidine. Dabei interessierte vor allem, wie sich der Ersatz der P-Atome durch die größeren Sb-Atome auf die relativen Stabilitäten der beiden Konformeren des Vierringsystems auswirkt.

I. Darstellung/Isomerentrennung

Die Diazadistibetidine **2–8** wurden durch Umsetzung des bekanntesten 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dichloro-1,3,2,4-diazadistibetidins (**1**) mit Lithiumorganyle, Alkalialkoholaten sowie Lithiumbis(trimethylsilyl)amid bzw. -phosphid erhalten. Die Reaktionen wurden in Diethylether bei $-78^\circ C$ durchgeführt (Schema 2).

2–8 sind in allen gängigen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Acetonitril mäßig bis gut löslich, bei tiefen Temperaturen können die Verbindungen mit Ausnahme von **7** aus Petrolether ($40-60^\circ C$) kristallin erhalten werden. Die Massenspektren sämtlicher Verbindungen zeigen entsprechend der bereits von Diazadiphosphetidenen bekannten

Schema 2 (Tms = Trimethylsilyl)



$[R-SbN-tBu]_2$	R =	Umsetzung von $[Cl-SbN-tBu]_2$ mit	Anzahl der nachgewiesenen Isomeren
2	OMe	MeONa	1
3	OPh	PhONa	2
4	O <i>t</i> Bu	<i>t</i> BuOK	2
5	N(Tms) ₂	(Tms) ₂ NLi	2
6	P(Tms) ₂	(Tms) ₂ PLi	1
7	Me	MeLi	1
8	<i>t</i> Bu	<i>t</i> BuLi	2

Zerfallscharakteristik³⁾ eindeutig die Vierringstruktur an. Hinweise auf die Entstehung von monomeren Iminostibanen $[R^1 Sb=NR^2]$ wurden nicht gefunden.

Die Reaktionsgemische wurden jeweils unmittelbar nach der Umsetzung NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde für das Methoxy- (**2**), Bis(trimethylsilyl)phosphino- (**6**) und Methylderivat (**7**) jeweils nur ein Isomer gefunden. In allen übrigen Fällen ließen sich anhand der NMR-Signale zwei Isomere der betreffenden Diazadistibetidine nachweisen. Bei längerem Stehenlassen der Lösungen stellt sich bei dem Di-*tert*-butoxy- (**4**) und dem Bis[bis(trimethylsilyl)amino]diazadistibetidin **5** ein Gleichgewicht zwischen den beiden Konformeren ein. Bei der Phenoxyverbindung **3** und dem Tetra-*tert*-butyldiazadistibetidin **8** erfolgt dagegen eine quantitative Umlagerung zu jeweils einem einzigen Isomer. Die Trennung der isomeren Diazadistibetidine gelang im

Falle der Tetra-*tert*-butylverbindung **8**. Hier kristallisierte bei geeigneter Lösungsmittelmenge zunächst ein Isomer in Form tieferer Prismen aus, während das zweite, thermodynamisch bevorzugte Isomer erst bei weiterem Einengen in Form gelber Kristalle anfiel.

II. Konformationszuordnung

cis- und *trans*-Form der Diazadiphosphetidine zeigen charakteristische Unterschiede in ihren ^{31}P -NMR-Spektren, was vielfach zur Konformationszuordnung genutzt wurde¹⁾. Zur Unterscheidung der beiden isomeren Formen sind neben ^{31}P -Verschiebungen auch die ^{13}C - und ^1H -Verschiebungen der am Ringstickstoff gebundenen Organylreste geeignet. So unterscheiden sich die Signale des quartären C-Atoms der *tert*-Butylgruppe am Ringstickstoff um $\delta = 0.2\text{--}0.8$, die der *tert*-Butyl-, Methyl- oder Trimethylsilylprotonen an gleicher Position um $0.05\text{--}0.3\text{ ppm}$ ³⁻⁶⁾. Dabei zeigt jeweils die *trans*-Form sowohl im ^{13}C - als auch im ^1H -Spektrum das bei höherem Feld auftretende Signal.

Im Unterschied zu den Diazadiphosphetidinen ergab die NMR-spektroskopische Untersuchung der dargestellten Diazadistibetidine für die beiden isomeren Formen gegenläufiges Verhalten von ^{13}C - und ^1H -Verschiebung. Das Isomer mit der hochfeldverschobenen ^{13}C -Resonanz zeigt jeweils ein bei tieferem Feld liegendes Protonensignal. Eine direkte Übertragung der auf Diazadiphosphetidine angewandten NMR-spektroskopischen Konformationszuordnung auf die isomeren Diazadistibetidine war daher nicht möglich.

Um eine eindeutige Zuordnung der NMR-spektroskopischen Daten zu *cis*- und *trans*-Form der Diazadistibetidine durchführen zu können, isolierten wir eines der Isomeren des Tetra-*tert*-butyldiazadistibetidins **8** und bestimmten dessen Kristallstruktur. Die Röntgenstrukturanalyse für das rote Isomer **8a** ergab eindeutig *trans*-Anordnung für die Antimon-gebundenen *tert*-Butylreste⁷⁾. Dieses Isomer zeigt das ^{13}C -NMR-Signal bei höherem Feld und das Protonensignal bei tieferem Feld als die zugehörige *cis*-Verbindung. Überträgt man diesen Befund auf die übrigen in zwei isomeren Formen anfallenden Diazadistibetidine, so können die in Tab. 1 aufgeführten Zuordnungen der NMR-Daten zu *cis*- und *trans*-Form getroffen werden.

Im Falle der Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-Verbindung **5** steht die getroffene Zuordnung in Übereinstimmung mit fol-

Tab. 1. ^{13}C - und ^1H -NMR-Verschiebungen von 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadistibetidin-Isomerenpaaren. Die betrachteten Atome sind durch Kursivdruck angegeben. Messung in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ (* in CDCl_3)

		$\delta(\text{C})$	$\delta(\text{H})$	
$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{SbN}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]$	3a	53.99	1.10	<i>trans</i>
	3b	66.08	1.03	<i>cis</i>
$[(\text{CH}_3)_3\text{CO})\text{SbN}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]$	4a	54.01	1.18*	<i>trans</i>
	4b	54.30	1.06*	<i>cis</i>
$\{[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]\text{N}\}\text{SbN}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]$	5a	54.33	1.33	<i>trans</i>
	5b	56.68	1.13	<i>cis</i>
$[(\text{CH}_3)_3\text{SbN}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]$	8a	52.63	1.56	<i>trans</i>
	8b	53.48	1.32	<i>cis</i>

gendem Befund: Das bei der Reaktion zunächst fast ausschließlich erhaltene Isomer **5a** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum erwartungsgemäß drei Signale gleicher Intensität. Nach einiger Zeit entsteht in der Lösung zusätzlich **5b**, das neben dem Singulett der *tert*-Butylprotonen nur noch ein weiteres Signal für alle vier Trimethylsilylgruppen ergibt. Die Konformationszuordnung ergibt sich in diesem Fall aus einem Vergleich mit den NMR-spektroskopischen Daten des *trans*-2,4-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidins, dessen Konformation durch Röntgenstrukturanalyse gesichert ist⁸⁾. Im NMR-Spektrum des Phosphetidins finden sich analog dem Stibetidin **5a** drei Protonensignale gleicher Intensität, so daß letzterem ebenfalls die *trans*-Konformation zuzuordnen ist.

Ein der *cis*-Form **5b** analoges NMR-Spektrum mit zwei Signalen im Intensitätsverhältnis 1:2 zeigt die in Form nur eines Isomers isolierbare [Bis(trimethylsilyl)phosphino]-Verbindung **6**, in der folglich die *cis*-Konformation vorliegt.

Das geschilderte Verfahren der NMR-spektroskopischen Zuordnung über die relativen ^{13}C - bzw. ^1H -NMR-Signallagen der ringstickstoffgebundenen *tert*-Butylgruppen ist selbstverständlich nicht auf Fälle anwendbar, in denen nur ein Isomer vorliegt, wie bei den Verbindungen **2** und **7**. In Tab. 2 sind die für die von uns untersuchten Diazadistibetidine erhaltenen Aussagen zur Konformation den Befunden bei analogen Phosphetidinen gegenübergestellt.

Tab. 2. Konformationen analoger 1,3,2,4-Diazadistibetidine und -phosphetidine

$[(\text{R})\text{ENC}(\text{CH}_3)_3]_2$ R	Konformation		
	E = Sb		E = P
Methoxy 2	(ein Isomer)		<i>trans</i> (50%) \rightleftharpoons <i>cis</i> (50%) ⁴⁾
Phenoxy 3a/3b	(<i>trans</i>) \rightarrow <i>cis</i>		—
<i>tert</i> -Butoxy 4a/4b	<i>trans</i> (10%) \rightleftharpoons <i>cis</i> (90%)		<i>cis</i> ⁴⁾
N(Tms) ₂ 5a/5b	<i>trans</i> (60%) \rightleftharpoons <i>cis</i> (40%)		<i>trans</i> ⁸⁾
P(Tms) ₂ 6	<i>cis</i>		—
Methyl 7	(ein Isomer)		<i>cis</i> ⁹⁾
<i>tert</i> -Butyl 8a/8b	(<i>trans</i>) \rightarrow <i>cis</i>		<i>cis</i> ¹⁰⁾

III. Strukturdiskussion von **8a**

Das Molekül besitzt im Festkörper C_i -Symmetrie. Daraus folgt die Planarität des Sb_2N_2 -Vierrings. Die Antimonatome sind pyramidal koordiniert, die Stickstoffatome näherungsweise planar. Die zwei tertiären C-Atome der *trans*-konfigurierten *Sb-tert*-Butylgruppen sind um jeweils 71.9° , die der *N-tert*-Butylgruppen um 12.7° aus der Ringebene herausgeknickt. Die Ebenen C(5)Sb(1)Sb(1a)C(5a) bzw. C(1)N(1)-N(1a)C(1a) bilden mit dem Sb_2N_2 -Vierring einen Winkel von 93.0 bzw. 94.7° . Die SbN-Bindungslänge ist mit 2.05 \AA leicht gegenüber bisher gefundenen SbN-Bindungen (2.06 bis 2.10 \AA)^{11,12)} verkürzt. Die transanularen Winkel betragen am Antimon $78.3(2)$ und am Stickstoff $101.9(2)^\circ$. In den analogen *trans*-1,3,2,4-Diazadiphosphetidinen^{8,13-16)}, die alle im Festkörper C_i -Symmetrie und einen planaren P_2N_2 -Ring aufweisen, finden sich transanulare Winkel von $79\text{--}82^\circ$ am

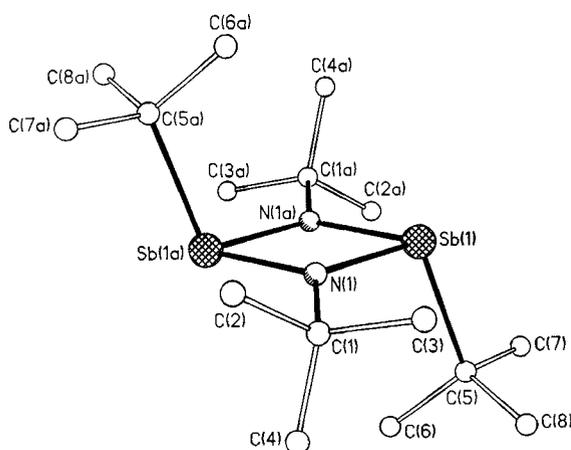


Abb. 1. Molekülstruktur von **8a**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sb(1)–N(1) 2.043(5), Sb(1)–N(1a) 2.051(4), Sb(1)–C(5) 2.252(6), N(1)–C(1) 1.481(6); N(1)–Sb(1)–N(1a) 78.3(2), Sb(1)–N(1)–Sb(1a) 101.7(2), N(1)–Sb(1)–C(5) 105.6(2), N(1a)–Sb(1)–C(5) 101.9(2), Sb(1)–N(1)–C(1) 128.9(4), Sb(1a)–N(1)–C(1) 127.2(4)

Phosphor bzw. $98–101^\circ$ am Stickstoff. Besonders ausgeprägt ist die Analogie zu *trans*-2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin¹⁶. Die Verbindung ist im Grundgerüst isostrukturell zu **8a**. Beim Ersatz der P- durch Sb-Atome ändern sich die Bindungswinkel kaum.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgas (Argon) durchgeführt. – ¹H-NMR: Varian EM 390 bzw. Bruker WH 90. – ¹³C-NMR: Varian FT 80 A (20 MHz), ¹H-breitbandenkoppelt aufgenommen, externer Standard TMS. – ³¹P-NMR: Varian CFT 20, externer Standard 85proz. H₃PO₄. Lösungsmittel, wenn nicht anders vermerkt, [D₆]Benzol. – Massenspektren: Kratos MS 30/MS 50 bzw. VG 12–250, 70 eV-Direkteinlaß. Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf die häufigste Isotopenverteilung. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor E. Pascher, Remagen-Bandorf. – 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadistibetidin (**1**)¹⁷ und Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid¹⁸ wurden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden dargestellt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 2–8: Man suspendiert 2.0 g (4.3 mmol) Dichlordiazadistibetidin **1** in 90 ml Diethylether, kühlt auf -78°C ab und tropft die doppelte molare Menge (5% Überschuß) des in Ether bzw. Hexan gelösten Lithiumsalzes zu (**6**, **8**: Lichtausschluß; **3–5**: Zugabe als Feststoff, Umsetzung bei Raumtemp.). Die Suspension wird 2 h nachgerührt, dann läßt man auf Raumtemp. erwärmen, entfernt die Lösungsmittel i. Vak. und nimmt mit 20 ml Petrolether ($40–60^\circ\text{C}$) auf. Den Niederschlag läßt man ca. 12 h absitzen, dekantiert die überstehende klare Lösung und kristallisiert bei -78°C (**7**: Einengen der klaren Lösung, rasche Destillation bei $80^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr).

*1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dimethoxy-1,3,2,4-diazadistibetidin (2):* Umsetzung von 2.1 g (4.6 mmol) **1** mit 0.52 g (9.7 mmol) Natriummethanolat. Ausb. 0.70 g (34%), farblose Kristalle, Schmp. $134–136^\circ\text{C}$. – ¹H-NMR: $\delta = 1.00$ [s, 9H, C(CH₃)₃], 3.70 (s, 3H, OCH₃). – ¹³C-NMR: $\delta = 34.16$ [s, C(CH₃)₃], 49.42 (s, OCH₃), 54.05 [s, C(CH₃)₃]. – MS: m/z (%) = 433 (100) [M⁺ – CH₃], 386 (53) [M⁺ – 2 OCH₃], 371 (60) [M⁺ – 2 OCH₃ – CH₃], 57 (65) [tBu] und weitere Fragmente.

*cis/trans-1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-diphenoxy-1,3,2,4-diazadistibetidin (3a/3b):* Umsetzung von 1.8 g (3.9 mmol) **1** mit 0.96 g (8.3 mmol) Natriumphenolat. Ausb. 0.60 g (28%), farblose Kristalle, Schmp. (**3a**) $126–128^\circ\text{C}$. – ¹H-NMR: **3a**: $\delta = 1.10$ [s, 9H, C(CH₃)₃], **3b**: $\delta = 1.03$ [s, 9H, C(CH₃)₃], **3a/3b**: $\delta = 6.73–7.42$ (m, 10H, OPh). – ¹³C-NMR: **3a**: $\delta = 34.50$ [s, C(CH₃)₃], 53.99 [s, C(CH₃)₃]; **3b**: $\delta = 35.23$ [s, C(CH₃)₃], 66.08 [s, C(CH₃)₃]; **3a/3b**: $\delta = 120.78$ (s, OPh), 121.11 (s, OPh), 129.84 (s, OPh), 160.43 (s, OPh). – MS: m/z (%) = 572 (0.2) [M⁺], 479 (100) [M⁺ – OPh], 421 (52) [M⁺ – OPh, – tBu], 386 (74) [M⁺ – 2 OPh], 57 (78) [tBu⁺] und weitere Fragmente.

C₂₀H₂₈N₂O₂¹²¹Sb₂ Ber. 570.0242 Gef. 570.0234 (MS)

*cis/trans-2,4-Di-*tert*-butoxy-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadistibetidin (4a/4b):* Umsetzung von 1.9 g (4.2 mmol) **1** mit 0.98 g (8.7 mmol) Kalium-*tert*-butylat. Ausb. 1.1 g (49%), farblose Kristalle, Schmp. $106–108^\circ\text{C}$. – ¹H-NMR (CDCl₃): **4a**: $\delta = 1.18$ [s, 9H, NC(CH₃)₃], 1.32 [s, 9H, OC(CH₃)₃]; **4b**: $\delta = 1.06$ [s, 9H, NC(CH₃)₃], 1.20 [s, 9H, OC(CH₃)₃]. – ¹³C-NMR: **4a**: $\delta = 34.48/34.84$ [s, OC(CH₃)₃/NC(CH₃)₃], 54.01 [s, NC(CH₃)₃], 72.98 [s, OC(CH₃)₃]; **4b**: $\delta = 33.98/35.56$ [s, OC(CH₃)₃/NC(CH₃)₃], 54.30 [s, NC(CH₃)₃], 74.20 [s, OC(CH₃)₃]. – MS: m/z (%) = 532 (1) [M⁺], 517 (64) [M⁺ – CH₃], 459 (38) [M⁺ – OtBu], 403 (45) [M⁺ – OtBu, – Isobuten], 57 (100) [tBu⁺] und weitere Fragmente.

C₁₆H₃₆N₂O₂¹²³Sb₂ Ber. 534.0860 Gef. 534.0862 (MS)

*cis/trans-2,4-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadistibetidin (5a/5b):* Umsetzung von 1.9 g (4.2 mmol) **1** mit 1.45 g (8.7 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid. Ausb. 2.2 g (74%), schwach grünlichgelbe Kristalle, Schmp. (**5a**) 214°C . – ¹H-NMR: **5a**: $\delta = 0.43$ [s, 9H, N(Tms)₂], 0.76 [s, 9H, N(Tms)₂], 1.33 [s, 9H, C(CH₃)₃]; **5b**: $\delta = 0.23$ [s, 18H, N(Tms)₂], 1.13 [s, 9H, C(CH₃)₃]. – ¹³C-NMR: **5a**: $\delta = 5.99$ (s, SiCH₃)/6.41 (s, SiCH₃), 34.27 [s, C(CH₃)₃], 54.33 [s, C(CH₃)₃]; **5b**: $\delta = 6.98$ (s, SiCH₃), 36.58 [s, C(CH₃)₃], 56.68 [C(CH₃)₃]. – MS: m/z (%) = 706 (0.5) [M⁺], 546 (100) [M⁺ – N(Tms)₂], 130 (88) [N(Tms)₂⁺ – 2 CH₃] und weitere Fragmente.

C₂₀H₅₄Sb₂N₄Si₄ (706.5) Ber. C 34.00 H 7.70 N 7.93
Gef. C 34.12 H 7.74 N 7.91

*cis-2,4-Bis[bis(trimethylsilyl)phosphino]-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadistibetidin (6):* Umsetzung von 1.8 g (3.9 mmol) **1** mit 1.5 g (82 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid. Ausb. 1.4 g (48%), extrem empfindliche rote Kristalle, Schmp. $>175^\circ\text{C}$ (Zers.). – ¹H-NMR: $\delta = 0.65$ [m, 18H, P(Tms)₂], 1.43 [s, 9H, C(CH₃)₃]. – ¹³C-NMR: $\delta = 4.88$ (m, SiCH₃), 33.68 [t, $J = 3.8$ Hz; PSbNC(CH₃)₃], 55.44 [t, $J = 1.8$ Hz; PSbNC(CH₃)₃]. – ³¹P-NMR: $\delta = 155.94$ (s). – MS: m/z (%) = 563 (33) [M⁺ – N(Tms)₂ – CH₃], 386 (46) [M⁺ – 2 N(Tms)₂], 73 (100) [Tms⁺] und weitere Fragmente.

*1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadistibetidin (7):* Umsetzung von 6.0 g (13.1 mmol) **1** mit 17.3 ml (27.6 mmol) einer 5proz. Methylolithium-Lösung in Diethylether. Ausb. 1.5 g (28%) einer gelben Flüssigkeit, Sdp. $70–75^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr. – ¹H-NMR: $\delta = 1.03$ [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.19 (s, 3H, SbCH₃). – ¹³C-NMR: $\delta = 29.27$ (s, SbCH₃), 33.05 [s, C(CH₃)₃], 52.98 [s, C(CH₃)₃]. – MS: m/z (%) = 416 (7) [M⁺], 401 (100) [M⁺ – CH₃], 386 (66) [M⁺ – 2 CH₃], 330 (25) [M⁺ – 2 CH₃, – Isobuten] und weitere Fragmente.

C₁₀H₂₄N₂Sb₂ (415.8) Ber. C 28.89 H 5.82 N 6.74
Gef. C 29.04 H 5.76 N 6.80

*trans-1,2,3,4-Tetra-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadistibetidin (8a):* Umsetzung von 2.2 g (4.8 mmol) **1** mit 5.1 ml (10.1 mmol) einer 15proz. *tert*-Butyllithium-Lösung in Pentan. Ausb. 0.30 g (13%), rote Kristalle, Schmp. $72–80^\circ\text{C}$ (Zers.). – ¹H-NMR: $\delta = 1.05$ [s, 9H, Sb(C(CH₃)₃)], 1.56 [s, 9H, NC(CH₃)₃]. – ¹³C-NMR: $\delta = 28.27$ [s,

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **8a**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	1485(1)	5218(1)	4492(1)	40(1)
N(1)	854(5)	4913(4)	6241(4)	42(1)
C(1)	1815(6)	4545(5)	7592(5)	48(2)
C(2)	1160(10)	5032(7)	8699(7)	80(3)
C(3)	3444(8)	4981(5)	7793(8)	66(2)
C(4)	1803(7)	3283(5)	7730(6)	65(2)
C(5)	2275(5)	3564(5)	3875(5)	50(2)
C(6)	1141(7)	2624(5)	3879(7)	68(2)
C(7)	2491(8)	3721(7)	2443(6)	79(3)
C(8)	3856(6)	3297(6)	4852(6)	64(2)

$\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$, 34.87 [s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 44.32 [s, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$], 52.63 [s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$]. – MS: m/z (%) = 443 (43) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$], 387 (76) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$, – Isobuten], 386 (73) [$\text{M}^+ - 2 t\text{Bu}$], 330 (35) [$\text{M}^+ - 2 t\text{Bu}$, – Isobuten], 57 (100) [$t\text{Bu}^+$] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Sb}_2\text{N}_2$ (499.9) Ber. C 38.44 H 7.41 N 5.60
Gef. C 38.96 H 7.26 N 5.51

cis-1,2,3,4-Tetra-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadistibetidin (**8b**): Einengung der Mutterlauge von **8a** auf 15 ml. Ausb. 0.50 g (21%), gelbe Kristalle, Schmp. 51–60°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.13$ [s, 9H, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$], 1.32 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$]. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 28.50$ [s, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$], 34.27 [s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 38.92 [s, $\text{SbC}(\text{CH}_3)_3$], 53.48 [s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$]. – MS: siehe **8a**.

Strukturbestimmung von 8a¹⁹: Ein roter Einkristall, aus Petrol-ether (40–60°C) auskristallisiert, wurde auf einem Nicolet-R3m-Vierkreis-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) vermessen. Von 1853 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 1646 Reflexe mit $|F| > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Patterson-Methode) und -verfeinerung verwendet. Die Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome mit einem Reiter-Modell verfeinert. Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem SHELXTL-Programmsystem²⁰ durchgeführt. Kristallgröße $0.8 \times 0.8 \times 0.8 \text{ mm}^3$; monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Sb}_2$; Molekülmasse 500.0; $a = 9.054(4)$, $b = 11.981(7)$, $c = 10.166(7) \text{ \AA}$; $\beta = 105.69(4)^\circ$, $V = 1.062 \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 2.56 \text{ mm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber}} = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, max. Restelektronendichte 1.65 e/\AA^3 (am Antimonatom), 91 verfeinerte Parameter, $R = 0.042$, $R_w = 0.040$ ($w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$).

CAS-Registry-Nummern

1: 71428-31-4 / 2: 125611-85-0 / 3a: 125611-86-1 / 3b: 125611-91-8 / 4a: 125611-87-2 / 4b: 125611-92-9 / 5a: 125611-88-3 / 5b: 125611-93-0 / 6: 125640-39-3 / 7: 125611-89-4 / 8a: 125611-90-7 / 8b: 125611-94-1

- ¹) Übersichtsartikel: R. Keat, *Top. Curr. Chem.* **102** (1982) 89.
- ²) A. Kamil, M. R. Bond, R. D. Willett, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2829.
- ³) W. Zeiß, C. Feldt, J. Weis, G. Dunkel, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1180.
- ⁴) R. Keat, D. S. Rycroft, D. G. Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1224.
- ⁵) R. Keat, D. S. Rycroft, D. G. Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 321.
- ⁶) O. J. Scherer, G. Schnabl, *Angew. Chem.* **88** (1976) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 772.
- ⁷) Von **8b** wurden keine zur Vermessung geeigneten Einkristalle erhalten.
- ⁸) E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, *Angew. Chem.* **88** (1976) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 309. Siehe auch Lit.²⁾
- ⁹) O. J. Scherer, G. Schnabl, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2996.
- ¹⁰) E. Niecke, D. Gudat, E. Symalla, *Angew. Chem.* **98** (1986) 817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 834.
- ¹¹) C. A. Stewart, R. L. Harlow, A. J. Arduengo, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5543.
- ¹²) O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, H. Conrad, *Angew. Chem.* **95** (1983) 427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 404.
- ¹³) H. Richter, E. Fluck, H. Riffel, H. Hess, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **486** (1982) 177.
- ¹⁴) H. J. Chen, R. Haltiwanger, T. G. Hill, M. L. Thompson, D. E. Coons, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4725.
- ¹⁵) W. Schwarz, H. Hess, W. Zeiß, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 305.
- ¹⁶) S. Pohl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **34** (1979) 256.
- ¹⁷) N. Kuhn, O. J. Scherer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **34** (1979) 888.
- ¹⁸) G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422** (1976) 104.
- ¹⁹) Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54261, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²⁰) G. M. Sheldrick, SHELXTL, *An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Univ. Göttingen 1978; G. M. Sheldrick, *SHELXTL User Manual*. Nicolet XRD Corp., Fremont/California 1981.

[371/89]