

Reaktionen eines freien Stannaimins und von Basen-stabilisierten Stannylenen^[1]

Günter Ossig, Anton Meller*, Stefanie Freitag, Regine Herbst-Irmer und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen

Eingegangen am 4. Mai 1993

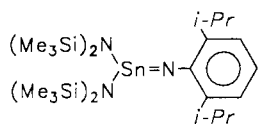
Key Words: Stannaimine / Stannylenen / 1,2-Additions / [2 + 2] Cycloadditions / [2 + 3] Cycloaddition / [2 + 4] Cycloaddition

Reactions of a Free Stannaimine and of Base-Stabilized Stannylenes

The free stannaimine **A** reacts with methyllithium, 2,6-diisopropylaniline, and methyl vinyl ketone to give the corresponding 1,2-addition products (to the Sn=N bond) **2**, **3**, and **10**. With 2,6-diisopropylphenyl isocyanate and benzaldehyde [2 + 2] cycloadditions to the C=O bonds lead to **4** and **5**, while with benzonitrile oxide and acrolein [2 + 3] and [2 + 4] cycloadditions produce **8** and **9**. The pyridine adducts bis-

[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene and -germylene react with aryl azides to give the corresponding derivatives of triamino-2-pyridylstannane **11** and -germane **12**. Bis[2-pyridyl-bis(trimethylsilyl)methyl]stannylene upon treatment with aryl azides form the 1-aza-8-stannabicyclo[3.2.0]octa-2,4,6-triene systems **13** and **14** via stannaimine intermediates. X-ray structure analyses are presented for **3**, **11**, and **13**.

Für Additionsreaktionen an die Sn=N-Doppelbindung sind bisher nur wenige Beispiele bekannt, die mit intermediär auftretenden Stannaiminen ausgeführt wurden. Es sind dies eine Reaktion mit der Si-N-Bindung von Trimethylsilylazid^[2], eine [2 + 3]-Cycloaddition mit Di-*tert*-butyl(methyl)silylazid sowie eine En-Reaktion mit 2,3-Dimethylbutadien^[3]. Wir konnten kürzlich durch Reaktion von Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannan(II) mit 2,6-Diisopropylphenylazid (unter N₂-Abspaltung) ein nicht koordiniertes Diamino-iminostannan **A** isolieren, das bei -30°C stabil ist^[4].



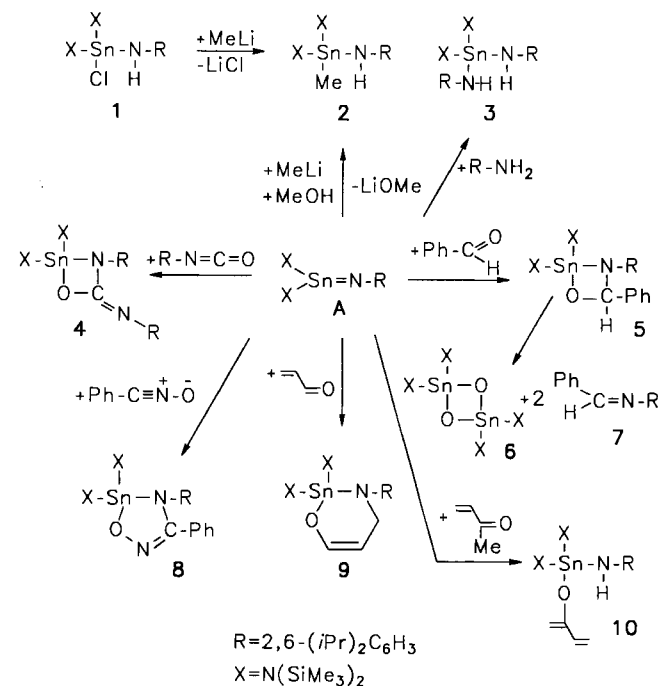
Das unerwartet hochfeldliegende ¹¹⁹Sn-NMR-Signal von **A** ($\delta = -3.5$) läßt auf eine extreme elektronische Stabilisierung des ungesättigten Sn-Atoms durch die Aminoliganden schließen, was auf eine geringere Lewis-Acidität im Vergleich etwa zu Stannaphosphenen^[5] hinweist. Deshalb ist es von Interesse, Reaktionen mit **A** durchzuführen, um zu klären, wie sich diese Tatsache auf seine Reaktivität auswirkt. Ferner interessierte uns, ob durch Reaktion von basenstabilisierten Stannylenen ein basenstabilisiertes Stannaimin zugänglich ist, das dann auch bei Raumtemperatur stabil sein sollte. So konnten Wiberg et al. die Si=N-Doppelbindung durch Verwendung verschiedener Basen stabilisieren: So dimerisiert etwa das Silamin Me₂Si=N-Si(*t*-Bu)₃ unter Normalbedingungen, bildet aber mit Donatoren (Et₂O, THF, NEt₃, NMe₂Et) metastabile Addukte^[6].

Ergebnisse und Diskussion

Es wurden jeweils 6–12 mmol des Stannaimins **A** in 70 ml Hexan dargestellt und gemäß dem Reaktionsschema 1

bei -78°C mit äquimolaren Mengen verschiedener Reagenzien umgesetzt.

Schema 1



Das Lithiumsalz aus **A** und MeLi (nucleophiles Reagenz) wird nicht isoliert, sondern mit Methanol weiter zu dem Methyltriaminostannan **2** umgesetzt, das auch durch Umsetzung von **1** mit Methyllithium in einer Substitutionsreaktion erhalten werden kann. Addition der polaren N-H-Bindung von 2,6-Diisopropylanilin an die Sn=N-Bindung liefert das Tetraaminostannan **3**.

[2 + 2]-Cycloadditionen mit 2,6-Diisopropylphenylisocyanat (für **4**) und mit Benzaldehyd (für **5**) führen zu gleich-

artigen viergliedrigen Ringsystemen. **5** ist als Feststoff bis ca. 70°C stabil, zersetzt sich jedoch in Lösung bei Raumtemperatur (NMR-Kontrolle in CDCl₃; >90% nach 3 Tagen) in einer Art Pseudo-Wittig-Reaktion in das Cyclodistannoxan **6** und das Imin **7**.

Bei der Umsetzung mit 2,6-Diisopropylphenylisocyanat wird **4** erhalten, das charakteristische Daten für die C=N-Gruppe liefert (IR: 1656 cm⁻¹, ¹³C-NMR: δ = 152.09). Wohl aus sterischen Gründen erfolgt die Addition der NCO-Gruppierung nicht über die C=N-Bindung zu dem isomeren 4-Oxo-2-stanna-1,3-diazetid (analog der Umsetzung von *N*-Phenylidiphenylgermainim mit Phenylisocyanat)^[7].

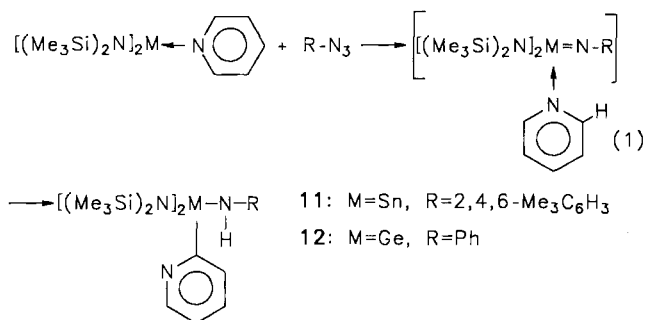
Im ¹³C-NMR-Spektrum können die aromatischen C-Atome von Sn-N-C₆H₃ aufgrund erkennbarer ⁿJ_{SnC}-Kopplungen eindeutig identifiziert werden. Die Größenordnung sowie die Reihenfolge ²J > ³J > ⁴J < ⁵J sind typisch für die Verbindungen **1–5** und **8–10**. Bei genügend hoher Konzentration (siehe Verbindung **2**, exp. Teil) ist ferner den Spektren zu entnehmen, daß ⁵J(SnC-4) > ⁴J[SnCH(CH₃)₂] > ⁵J[SnCH(CH₃)₂] ist.

Ein aktiveres 1,3-dipolares Reagenz als Phenylazid, das keine Reaktion mit **A** zeigt, ist Benzonitroxid (aus Benzhydroxamoylchlorid und Et₃N analog Lit.^[8]), welches glatt in einer [2 + 3]-Cycloaddition zu **8** reagiert.

Bemerkenswert ist das unterschiedliche Verhalten von Methylvinylketon und Acrolein. Beide Verbindungen haben sich als [2 + 4]-Cycloadditionsreagenzien für Fluorenylidendimesitylgermen bewährt^[9]. Der Aldehyd reagiert analog zu der luftempfindlichen, sehr gut löslichen Verbindung **9**, während das Keton mit **A** in einer En-Reaktion **10** bildet.

A ist das bislang einzige Stannaimin, das in freier Form isoliert werden konnte. Bei noch weiter erhöhter sterischer Belastung von Stannylen und Azid erfolgt keine Reaktion zwischen den Edukten, bei geringerer Hinderung reagiert das gebildete Stannaimin sofort weiter mit Azid unter Bildung eines Stannatetrazols^[4]. Es wurde daher versucht, durch eine Base stabilisierte Stannaimine darzustellen. Als Basen ungeeignet erwiesen sich Et₂O, THF, EtMe₂N, Me₃N, 2,4,6-Collidin, PPh₃ und PMe₃ (es wurde nur das durch intramolekularen Ringschluß durch die Addition der C-H-Bindung einer der Isopropylgruppen an die Sn=N-Doppelbindung gebildete Zersetzungsprodukt von **A** erhalten)^[4]. Hexamethylphosphorsäuretriimid (HMPT) als sehr starke Base bildete zwar ein loses, äußerst zersetzliches Addukt (roter Feststoff), eine merkliche Stabilisierung von Sn=N fand aber nicht statt. Anders verläuft die Reaktion mit Pyridin, wobei wir die Untersuchungen auch auf Germainime ausgedehnt haben. Dazu wurde das Diaminogermynen bzw. -stannylen in *n*-Hexan mit Pyridin versetzt. Die anschließende Umsetzung mit dem jeweiligen Azid (Mesitylazid für **11**, Phenylazid für **12**) bei Raumtemperatur verlief unter N₂-Abspaltung und nachfolgender Übertragung des H-Atoms von Position 2 des Pyridinrestes auf den intermediär auftretenden Iminostickstoff (Deprotonierung des CH-aciden Pyridinringes in 2-Position). Zur Bildung einer Bindung zwischen C-2 des Pyridinringes und Zinn (für **11**) bzw. Germanium (für **12**) dreht sich dann der Ring um 60°. Die Reaktion verläuft nach Gl. (1).

G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick



Die Struktur von Verbindung **11** konnte erst durch eine Röntgenstrukturanalyse zufriedenstellend geklärt werden. Es wurden zwei Datensätze gemessen, wobei im zweiten Fall Daten in einem weiteren 2θ-Bereich (8° ≤ 2θ ≤ 60°) gesammelt wurden. Dieses ermöglichte eine Hochwinkelverfeinerung, bei der sämtliche Atome im Pyridinring als Kohlenstoffatome verfeinert wurden, um die Lage des Stickstoffatoms zu bestimmen. Die anschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab eine eindeutige Wasserstofflage an N1 und ein Höhenlinien-Diagramm der Restelektronendichte am Pyridinring wie sie in Abb. 1 dargestellt ist. Während den Maxima an C24, C25 und C26 eindeutig Wasserstoffatome zugeordnet werden können, dehnt sich die Restelektronendichte an C23 und C27 über die Bindungen und die Wasserstoffpositionen aus und hat ihr Maximum auf der jeweiligen Atomposition. Die höhere Elektronendichte an diesen Atomen weist auf Stickstoffatome hin, die partiell *ortho*-Positionen im Pyridinring besetzen. Dieses entspricht einer Fehlordnung des Rings durch 180°-Drehung um die Sn-C22-Bindung.

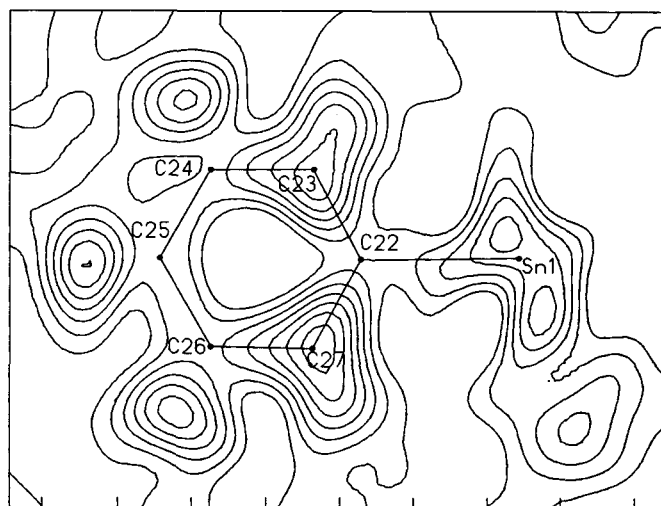
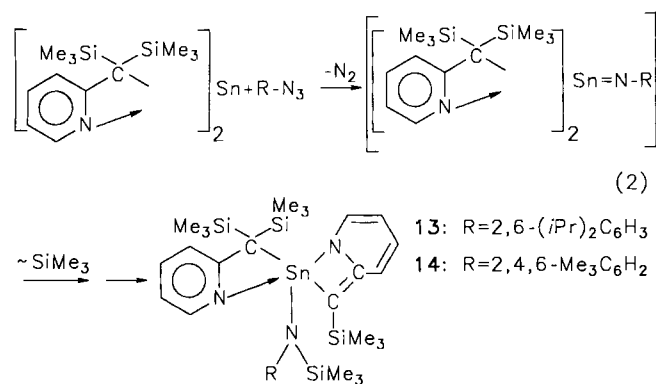


Abb. 1. Höhenlinien-Diagramm der Restelektronendichte am Pyridinring von Verbindung **11**. Die graphische Darstellung der Deformationselektronendichte erfolgt in Schritten von 0.1 e/10⁶ pm³. Als Nullpunktsebene wurde die Ringebene gewählt

Vergleichbare Deprotonierungsreaktionen haben auch Wiberg et al. beobachtet: Me₂Si=NSi(*t*Bu)₃ · NMe₂Et zerfällt unter Stevens-Umlagerung in EtMe-NCH₂SiMe₂NH-Si(*t*Bu)₃^[6]. Eine systematische ¹H- und ¹³C-NMR-spektro-

skopische Untersuchung von Trialkylmetallerivaten des Pyridins ist auch an 2-(Trimethylgermyl)- und 2-(Trimethylstannyl)pyridinen, die durch Umsetzung von 2-Lithiopyridinen mit Chlortrimethylgerman(-stannan) synthetisiert wurden, beschrieben^[10]. Aus den NMR-Daten für **11** und **12**, die mit den publizierten Verschiebungs- und $^nJ_{\text{SnC}}$ -Kopplungswerten verglichen werden können, läßt sich die Konstitution eindeutig bestimmen. So geben etwa die Protonen des Pyridinringes ein ABCX-Spektrum; in Reihenfolge nach höherem Feld sind die Signale von 6-, 3-, 4- und 5-H zu erkennen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind ferner die erwarteten neun aromatischen C-Atome von **11** und **12** zu finden, des weiteren für **11** eine ungewöhnliche Fernkopplung ($^6J_{\text{SnC}}$) von Zinn mit der para- CH_3 -Gruppe des Mesitylamino-Substituenten. Um die Reaktion zwischen dem Pyridinring und der intermediär gebildeten $\text{Sn}=\text{N}$ -Doppelbindung zu blockieren, sind wir von Bis[2-pyridylbis(trimethylsilyl)methyl]stannan(II)^[11] ausgegangen (einem durch zwei koordinative Bindungen stabilisierten Stannylen). Die Umsetzung mit 2,6-Diisopropylphenylazid (für **13**) bzw. Mesitylazid (für **14**) führt nach erfolgter N_2 -Abspaltung gemäß Gl. (2) zu einem intermediären Stannamin.



Eine Umlagerung unter Stabilisierung dieser Zwischenstufe tritt aber trotzdem ein, sie erfolgt durch 1,3-Trimethylsilylgruppenwanderung vom C-Atom zum Iminostickstoff. Das entstehende $\text{Sn}-\text{C}$ -Ylid (eventuell auch als $\text{Sn}=\text{C}$ -System zu deuten) reagiert zum 1,2-Dihydro-2-methylenpyridinato(2-)- C' , N]zinn-System weiter, wobei ein Pyridinring seine Aromatizität verliert. 1,3-Trimethylsilylgruppenwanderung an intermediären $\text{Si}-\text{N}$ -Yliden (Silicium-Ylide) und nachfolgende $[2 + 2]$ -Cycloaddition zu 1,3-Diaza-2,4-disilacyclobutanen sind seit 1980 bekannt^[12]. Ein neueres Beispiel dafür, daß durch Reaktion einer sehr reaktiven Verbindung die Aromatizität einer Verbindung verloren gehen kann, stellt die $[2 + 4]$ -Cycloaddition von Fluorenylidendimesitylgermen mit Azobenzol dar^[13].

Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **3**, **11** und **13**

Abb. 2–4 zeigen die Strukturen der drei Verbindungen im Kristall.

In **3** und **11** ist das Zinnatom verzerrt tetraedrisch von vier Stickstoffatomen bzw. drei Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom umgeben. Dabei liegen die $\text{Sn}-\text{N}$ - und $\text{Sn}-\text{C}$ -

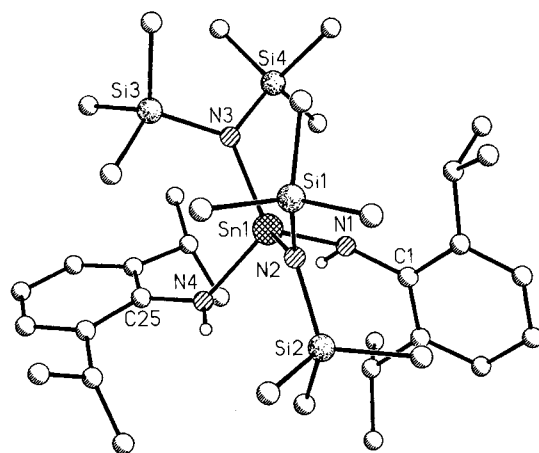


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Sn}(1)-\text{N}(1)$ 203.8(4), $\text{Sn}(1)-\text{N}(2)$ 205.1(4), $\text{Sn}(1)-\text{N}(3)$ 205.5(3), $\text{Sn}(1)-\text{N}(4)$ 205.1(4), $\text{N}(1)-\text{C}(1)$ 142.7(6), $\text{N}(2)-\text{Si}(1)$ 175.1(4), $\text{N}(2)-\text{Si}(2)$ 176.0(4), $\text{N}(3)-\text{Si}(3)$ 176.4(4), $\text{N}(3)-\text{Si}(4)$ 174.7(4), $\text{N}(4)-\text{C}(25)$ 140.6(6); $\text{N}(1)-\text{Sn}(1)-\text{N}(2)$ 108.3(2), $\text{N}(1)-\text{Sn}(1)-\text{N}(4)$ 101.8(2), $\text{N}(2)-\text{Sn}(1)-\text{N}(4)$ 105.5(2), $\text{N}(1)-\text{Sn}(1)-\text{N}(3)$ 108.0(2), $\text{N}(2)-\text{Sn}(1)-\text{N}(3)$ 122.1(2), $\text{N}(4)-\text{Sn}(1)-\text{N}(3)$ 109.4(2), $\text{C}(1)-\text{N}(1)-\text{Sn}(1)$ 131.0(3), $\text{C}(25)-\text{N}(4)-\text{Sn}(1)$ 132.8(3)

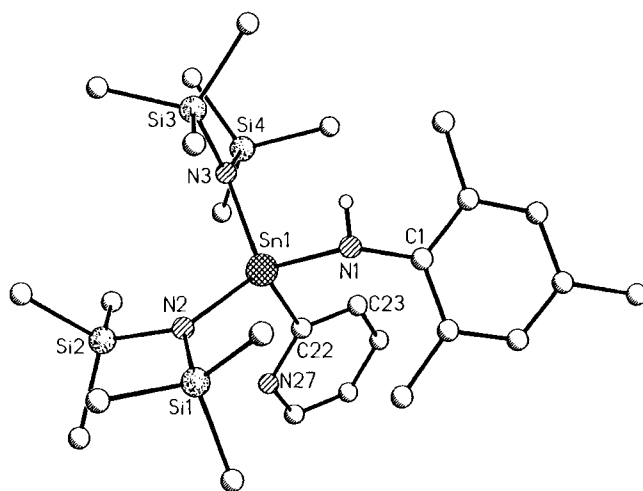


Abb. 3. Struktur von **11** im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Sn}(1)-\text{N}(1)$ 205.8(2), $\text{N}(1)-\text{C}(1)$ 141.8(3), $\text{Sn}(1)-\text{N}(2)$ 205.1(2), $\text{N}(2)-\text{Si}(1)$ 175.3(2), $\text{N}(2)-\text{Si}(2)$ 175.4(2), $\text{Sn}(1)-\text{N}(3)$ 205.7(2), $\text{N}(3)-\text{Si}(3)$ 174.9(2), $\text{N}(3)-\text{Si}(4)$ 175.4(2), $\text{Sn}(1)-\text{C}(22)$ 215.1(2); $\text{N}(2)-\text{Sn}(1)-\text{N}(3)$ 110.60(7), $\text{N}(2)-\text{Sn}(1)-\text{N}(1)$ 110.33(8), $\text{N}(3)-\text{Sn}(1)-\text{N}(1)$ 105.19(8), $\text{N}(2)-\text{Sn}(1)-\text{C}(22)$ 112.08(8), $\text{N}(3)-\text{Sn}(1)-\text{C}(22)$ 112.77(7), $\text{N}(1)-\text{Sn}(1)-\text{C}(22)$ 105.51(8), $\text{C}(1)-\text{N}(1)-\text{Sn}(1)$ 124.86(14)

Bindungsabstände im Bereich von Einfachbindungen ($\text{Sn}-\text{N}$ 205 pm^[14]; $\text{Sn}-\text{C}$ 213 pm^[15]). In **13** sind die $\text{Sn}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$ -Vierringe, die durch die chelatartige Koordination der Liganden gebildet werden, annähernd planar [Abweichung aus der Ebene: 0.85 ($\text{Sn}1-\text{C}1-\text{C}2-\text{N}1$) bzw. 1.63 pm ($\text{Sn}1-\text{C}10-\text{C}11-\text{N}2$)]. Analoge Ergebnisse erbrachte die Röntgenstrukturanalyse des Edukts Bis[2-pyridylbis(trimethylsilyl)methyl]stannan(II)^[11]. Die Bindungsverhältnisse im Edukt [$\text{Sn}-\text{N}$ 242(2), $\text{Sn}-\text{C}$ 235(2) pm] werden als eine $\text{Sn}-\text{C}$ -Einfachbindung und eine koordinative Bindung des Stickstoffatoms zum Zinn beschrieben^[11]. In Verbindung **13** sind die $\text{Sn}-\text{N}$ - und

Sn–C-Abstände im Sn1–C10–C11–N2-Vierring [Sn1–N2 233.4(2), Sn1–C10 224.1(2) pm] jeweils ca. 10 pm kürzer als im Edukt. Demgegenüber ist im zweiten Vierring der Sn1–N1-Abstand [228.7(2) pm] ca. 5 pm kürzer als der Sn1–N2-Abstand, und die Sn1–C1-Bindungslänge [211.2(2) pm] ist deutlich verkürzt, was einer kurzen Sn–C-Einfachbindung entspricht. Die planare Koordination von C1 und die verkürzte C1–C2-Bindungslänge [139.1(3) gegenüber 149.9(3) pm (C10–C11)] deuten auf eine C1=C2-Doppelbindung hin. Die alternierenden Bindungslängen in dem an C1 koordinierten Pyridinring belegen die Verringerung der Aromatizität in diesem Ring. Es resultiert ein Bindungsmodell, in dem der Sn1–C10–C11–N2-Vierring dem Edukt analoge Bindungsverhältnisse aufweist, während im zweiten Vierring Sn1–C1-, Sn1–N1- und N1–C2-Einfachbindungen und eine C1–C2-Doppelbindung vorliegen.

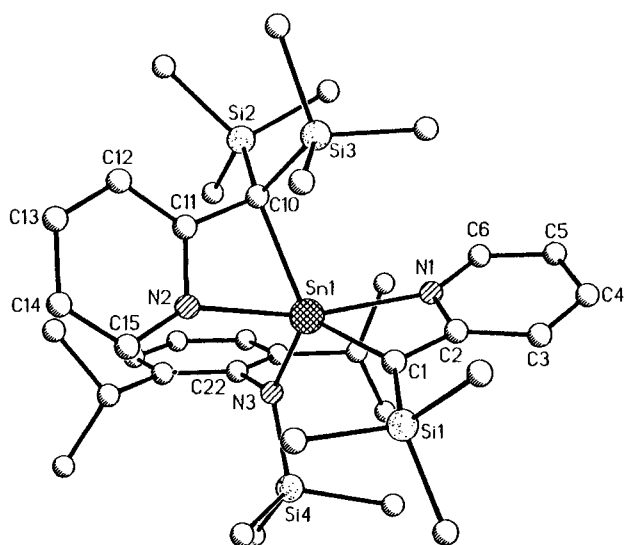


Abb. 4. Struktur von **13** im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Sn(1)–N(1) 228.7(2), Sn(1)–C(1) 211.2(2), C(1)–Si(1) 182.8(2), C(1)–C(2) 139.1(3), C(2)–N(1) 139.6(2), C(2)–C(3) 143.4(3), C(3)–C(4) 135.7(3), C(4)–C(5) 140.2(3), C(5)–C(6) 136.4(3), C(6)–N(1) 134.3(3), Sn(1)–N(2) 233.4(2), Sn(1)–C(10) 224.1(2), C(10)–Si(2) 189.7(2), C(10)–Si(3) 193.3(2), C(10)–C(11) 149.9(3), C(11)–C(12) 139.6(3), C(12)–C(13) 136.8(3), C(13)–C(14) 138.0(3), C(14)–C(15) 137.1(3), C(15)–N(2) 133.7(3), Sn(1)–N(3) 206.7(2), N(3)–Si(4) 174.7(2); N(3)–Sn(1)–C(1) 114.15(7), N(3)–Sn(1)–C(10) 123.91(6), C(1)–Sn(1)–C(10) 121.75(7), N(3)–Sn(1)–N(1) 103.42(6), C(1)–Sn(1)–N(1) 64.23(6), C(10)–Sn(1)–N(1) 104.09(6), N(3)–Sn(1)–N(2) 97.23(6), C(1)–Sn(1)–N(2) 107.97(6), C(10)–Sn(1)–N(2) 62.46(6), N(1)–Sn(1)–N(2) 159.33(6), C(2)–C(1)–Sn(1) 94.33(12), C(1)–C(2)–N(1) 114.5(2), C(2)–N(1)–Sn(1) 86.95(11), C(11)–C(10)–Sn(1) 92.12(11), N(2)–C(11)–C(10) 112.9(2), C(11)–N(2)–Sn(1) 92.36(11)

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen, und Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie, Universität Göttingen. – NMR (Standards): ¹H, ¹³C, ²⁹Si (TMS int.), ¹¹⁹Sn (SnMe₄ ext.), ¹⁵N (MeNO₂ ext.), Lösungen in CDCl₃, Bruker AM 250 und MSL 400. – MS: EI (70 eV), FI: Varian MAT CH5. – IR: Biorad FTS-7. – Nach Literaturangaben wur-

G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick

den dargestellt: [(Me₃Si)₂N]₂Ge und [(Me₃Si)₂N]₂Sn^[16], [C₃H₄N-2-(Me₃Si)₂C]₂Sn^[11], C₆H₅N₃^[17], 2,4,6-Me₃C₆H₂N₃^[18], 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃N₃ analog Lit.^[19], C₆H₅C≡N–O^[8], (Et₂O-Lösung, –30°C). – Die übrigen Chemikalien waren Handelspräparate, die gereinigt und getrocknet wurden. Methylvinylketon und Acrolein wurden kurz vor Gebrauch i. Vak. in eine Steckfalle kondensiert. – Alle Reaktionen wurden unter trockenem Stickstoff in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt (Schlenktechnik).

Bis[bis(trimethylsilyl)amino]chlor[(2,6-diisopropylphenyl)amino]stannan (1): Zu 12.8 g (25 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amino]dichlorstannan^[20] in 100 ml Et₂O wird bei –78°C langsam innerhalb von 1 h eine Lösung von 4.6 g (25 mmol) Lithium-2,6-diisopropylphenylamid in 50 ml Et₂O getropft. Unter Rühren wird auf Raumtemp. erwärmt und nach 2 h ausgefallenes LiCl durch Filtration entfernt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Gelber Feststoff, Ausb. 8.8 g (54%), Schmp. 76°C, Sdp. 160–165°C/0.01 mbar. – ¹H-NMR: δ = 0.27 [s, 36H, Si(CH₃)₃], 1.23 [d, ³J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 3.19 [s, 1H, NH], 3.49 [sept., ³J = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂], 6.97–7.11 (m, 3H, C₆H₃). – IR (Nujol): 3356 cm⁻¹ (NH). – MS (EI), *m/z* (%): 651 (4) [M⁺], 275 (100). – C₂₄H₅₄ClN₃Si₄Sn (651.2): ber. C 44.27, H 8.36, N 6.45; gef. C 43.81, H 8.29, N 6.15.

Verbindungen 2–5 und 8–10: Zur Darstellung des Stannamins A werden die in Tab. 1 angegebenen Mengen Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannan (6–12 mmol) mit 70 ml Hexan versetzt. Bei –30°C wird 1 Äquiv. 2,6-Diisopropylphenylazid mittels Spritze durch ein Septum zugegeben. Es wird 4 h gerührt (N₂-Entwicklung), dann die tiefrote Lösung auf –78°C gekühlt, und gemäß Tab. 1 werden die Reagenzien (äquimolar) mittels Spritze (außer für **8**) innerhalb von 10 min hinzugefügt. Die Zugabe der etherischen Benzonitroxid-Lösung erfolgt portionsweise über ein Schliffwinkelstück aus einem Kolben. Unter den Reaktionsbedingungen fallen **3**, **4** und **8** aus, die gelben Mutterlauge bzw. die resultierenden gelben Reaktionslösungen zeigen einen positiven Reaktionsverlauf an. Das Kältebad wird entfernt und unter Rühren auf Raumtemp. erwärmt (außer für **5**). Die Produkte werden durch Umkristallisation gereinigt (**2** und **9** bei –80°C). Zur Gewinnung von analysenreinem **5** wird bei *T* < –20°C aufgearbeitet.

Bis[bis(trimethylsilyl)amino][(2,6-diisopropylphenyl)amino]methylstannan (2): Hellgelber Feststoff, Sdp. 150–155°C/0.01 mbar

Tab. 1. Mengen des eingesetzten Stannylen und Azids und Ausbeuten an **2–5** und **8–10**

Verb.	Sn[N(SiMe ₃) ₂] ₂ g (mmol)	2,6-(<i>i</i> -Pr) ₂ C ₆ H ₃ N ₃ g (mmol)	Reagenz g (mmol)	Ausbeute g (mmol) [%]
2	4.15 (9.44)	1.92 (9.44)	a) 5.9 ml MeLi; (9.4) in Et ₂ O b) 0.48 MeOH (15)	2.8 (4.4) [47]
3	5.20 (11.83)	2.41 (11.83)	2,6-Diisopropylanilin 2.10 (11.83)	6.0 (7.6) [64]
4	4.98 (11.33)	2.30 (11.33)	2,6-Diisopropylphenylisocyanat 2.30 (11.33)	7.0 (8.6) [76]
5	3.95 (8.99)	1.83 (8.99)	Benzaldehyd 0.95 (8.99)	3.9 (5.4) [60]
8	3.66 (8.33)	1.69 (8.33)	Benzonitroxid 1.0 (8.3)/80 ml Et ₂ O	4.1 (5.6) [67]
9	3.90 (8.88)	1.81 (8.88)	Acrolein 0.50 (8.88)	2.4 (3.6) [41]
10	2.84 (6.46)	1.31 (6.46)	Methylvinylketon 0.45 (6.46)	2.5 (3.7) [57]

(Drei-Kugelrohr), Schmp. 94°C. — ¹H-NMR: δ = 0.21 [s, 36H, Si(CH₃)₃], 0.59 [s, ²J(^{117/119}SnH) = 68.0/71.2 Hz, 3H, SnCH₃], 1.21 [d, ³J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 3.08 (s, 1H, NH), 3.25 [sept., 2H, CH(CH₃)₂], 6.85 (pseudo-t: 2 d bei 6.84 und 6.86, ³J = 7.6 Hz je d, 1H, C₆H₃), 7.05 (d, ³J = 7.6 Hz, 2H, C₆H₃). — ¹³C-NMR, * = quartäre(s) C: δ = 5.88 [¹J(^{117/119}Sn¹³C) = 587.0/614.3 Hz, SnCH₃], 5.94 [Si(CH₃)₃], 23.44 [²J_{SnC} = 3.8 Hz, CH(CH₃)₂], 28.37 [⁴J_{SnC} = 4.6 Hz, CH(CH₃)₂], 120.64 (⁵J_{SnC} = 15.2 Hz, C-4), 122.76 (C-3,5), 139.76* (C-2,6), 143.59* (C-1) (C₆H₃). — IR (Nujol): ν(NH) 3389 cm⁻¹. — MS (EI), m/z (%) = 631 (0.4) [M⁺], 275 (100); (FI) = 631 (100). — C₂₅H₅₇N₃Si₄Sn (630.8): ber. C 47.60, H 9.11, N 6.66; gef. C 47.67, H 9.12, N 6.52.

Verbindung 2 aus 1: 8.32 g (12.78 mmol) 1 werden in 60 ml Et₂O gelöst. Bei -78°C wird ein Äquiv. Methyllithium (8.0 ml, 1.6 ml in Et₂O) mittels Spritze durch ein Septum hinzugefügt und unter Rühren langsam auf Raumtemp. erwärmt. Bei -10°C fällt LiCl aus, das nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. abfiltriert wird. Der Ether wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der braune, feste Rückstand im Feinvakuum destilliert. Gelber Feststoff, Ausb. 6.55 g (10.38 mmol, 81%), Sdp. 150–155°C/0.01 mbar (Drei-Kugelrohr).

Bis[bis(trimethylsilyl)amino]bis[(2,6-diisopropylphenyl)amino]stannan (3): Hellgelbe Kristalle, Zers.-P. 195°C. — ¹H-NMR: δ = 0.18 [s, 36H, Si(CH₃)₃], 1.20 [d, ³J = 6.7 Hz, 24H, CH(CH₃)₂], 3.21 (s, 2H, NH), 3.27 [sept., ³J = 6.7 Hz, 4H, CH(CH₃)₂], 6.89 (pseudo-t: 2 d bei 6.88 und 6.90, ³J_{HH} = 7.6 Hz je d, 2H, C₆H₃), 7.05 (d, ³J = 7.6 Hz, 4H, C₆H₃). — ¹³C-NMR, * = quartäre(s) C: δ = 6.42 [Si(CH₃)₃], 24.04 [CH(CH₃)₂], 28.56 [CH(CH₃)₂], 121.52 (C-4,4'), 123.10 (C-3,3',5,5'), 140.72* (C-2,2',6,6'), 142.66* (C-1,1') (C₆H₃). — IR (Nujol): ν(NH) 3405 cm⁻¹ m. — MS (EI), m/z (%) = 792 (2) [M⁺], 616 (46) [M⁺ - 2,6-*i*Pr₂C₆H₃NH], 436 (100). — C₃₆H₇₂N₄Si₄Sn (792.0): ber. C 54.59, H 9.16, N 7.07; gef. C 54.44, H 9.32, N 7.09.

2,2-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-3-(2,6-diisopropylphenyl)-4-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]-1-oxa-3-aza-2-stannacyclobutan (4): Gelbe Kristalle, Schmp. 188°C (Zers.). — ¹H-NMR: δ = 0.29 [s, 36H, Si(CH₃)₃], 1.09 (d, ³J = 6.8 Hz, 12H), 1.24 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H), 1.30 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H) [CH(CH₃)₂], 3.20, 3.52 [2 sept., je 2H, CH(CH₃)₂], 6.85–7.01 (4'-H + 3',5'-H), 7.11–7.18 (3,5-H + 4-H) (2 m, je 3H, C₆H₃). — ¹³C-NMR, * = quartäre(s) C: δ = 5.45 [Si(CH₃)₃], 23.94, 25.14, 26.10 [CH(CH₃)₂], 28.32, 28.51 [CH(CH₃)₂], SnNC₆H₃: 123.54 (⁴J_{SnC} = 10.4 Hz, C-3,5), 126.31 (⁵J_{SnC} = 13.4 Hz, C-4), 136.08* (²J_{SnC} = 38.2 Hz, C-1), 146.77* (³J_{SnC} = 22.6 Hz, C-2,6); C=NC₆H₃: 121.11 (C-4'), 122.04 (C-3',5'), 143.46* (C-1'), 140.66* (C-2',6'); 152.09* (²J_{SnC} = 32.2 Hz, C=N). — ²⁹Si-NMR: δ = 9.69. — ¹¹⁹Sn-NMR: δ = -203.1. — IR (Nujol): ν(C=N) 1656 cm⁻¹ st. — MS (EI), m/z (%) = 818 (9) [M⁺], 497 (100) [M⁺ - 2 (2,6-*i*Pr₂C₆H₃) + H]. — C₃₇H₇₀N₄Si₄Sn (818.0): ber. C 54.33, H 8.63, N 6.85; gef. C 53.87, H 8.54, N 6.74.

2,2-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-3-(2,6-diisopropylphenyl)-4-phenyl-1-oxa-3-aza-2-stannacyclobutan (5): Gelber Feststoff, Zers.-P. ca. 70°C. — ¹H-NMR: δ = 0.30 (br. s, 18H), 0.34 (s, 18H) (SiMe₃), 0.95 (br., d, 6H), 1.22 (br., 6H) [CH(CH₃)₂], 3.62 [sept., J = 6.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂], 6.57 (s, ³J_{SnH} = 48 Hz, OCH-C₆H₅), 7.04 (s, 3H, C₆H₃), 7.12–7.17 (2H), 7.26–7.32 (2H), 7.59–7.66 (1H) (3 m, C₆H₅). — ¹³C-NMR, * = quartäre(s) C: δ = 5.64, 6.03 (SiMe₃), 25.22, 25.77 [CH(CH₃)₂], 27.93 [CH(CH₃)₂], 96.30 [²J(^{117/119}Sn¹³C) = 53/56 Hz, OCH-C₆H₅], 124.11, 125.03, 126.95, 127.56, 128.98, 140.47*, 145.04*, 146.95* (C₆H₃ + C₆H₅). — ²⁹Si-NMR: δ = 6.68 (br. s), 7.48 (s). — MS (EI), m/z (%) = 615 (24) [M⁺ - C₆H₅CHO], 264 (100); (FI) = 264 (100) [2,6-*i*Pr₂C₆H₃N=CHC₆H₅ - H⁺]. —

C₃₁H₅₉N₃O₄Si₄Sn (720.9): ber. C 51.65, H 8.25, N 5.83; gef. C 51.68, H 8.25, N 5.72.

2,2-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-3-(2,6-diisopropylphenyl)-4-phenyl-1-oxa-3,5-diaza-2-stanna-4-cyclopenten (8): Gelbe Kristalle, Schmp. 218–220°C (Zers.). — ¹H-NMR: δ = 0.25 [s, 36H, Si(CH₃)₃], 0.85 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H), 1.23 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H) [CH(CH₃)₂], 3.32 [sept., ³J = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂], 6.98–7.03 (m, 2H), 7.04–7.16 (m, 4H), 7.36–7.41 (m, 2H) (C₆H₃ + C₆H₅). — ¹³C-NMR, * = quartäre(s) C, C' für Phenylgruppe: δ = 5.74 [Si(CH₃)₃], 24.19, 25.88 [CH(CH₃)₂], 27.59 [CH(CH₃)₂], 124.51 (C-3,5), 126.21 (C-4), 127.23 (C'-o oder -m), 127.99 (C-4'), 128.11 (C'-o oder -m), 132.96* (C-1), 139.99* (C-1'), 144.49* (C-2,6) (C₆H₃ + C₆H₅); 158.35* (C=N). — ²⁹Si-NMR: δ = 8.38. — IR (Nujol): ν(C=N) 1627 cm⁻¹. — MS (EI), m/z (%) = 732 (12) [M⁺], 264 (100) [2,6-*i*Pr₂C₆H₃NCC₆H₅]. — C₃₁H₅₈N₄O₄Si₄Sn (733.9): ber. C 50.74, H 7.97, N 7.64; gef. C 50.37, H 7.97, N 7.80.

2,2-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-3-(2,6-diisopropylphenyl)-1-oxa-3-aza-2-stanna-5-cyclohexen (9): Gelbe Kristalle, Schmp. 91°C. — ¹H-NMR: δ = 0.24 (br. s, 18H), 0.39 (s, 18H) [Si(CH₃)₃], 1.22, 1.24 (2 d, ³J = 6.8 Hz, je 6H, CH(CH₃)₂), 3.62 [br., 2H, CH(CH₃)₂], 4.96 (ddd, ³J = 10.2, ²J_{HH(gem)}} = 1.3, ⁴J_{HH(allyl)}} = 0.4 Hz, 1H, CH=CH-CH₂), 5.03 (ddd, ³J = 17.2, ²J_{HH(gem)}} = 1.3, ⁴J_{HH(allyl)}} = 0.3 Hz, 1H, CH=CH-CH₂), 5.80 (ddd, ³J = 7.4 Hz, 1H, CH=CH-CH₂), 5.95 (d, unaufgelöstes ddd, ³J = 7.5 Hz, 1H, CH=CH-CH₂), 7.06 (s, 3H, C₆H₃). — ¹³C-NMR: δ = 5.28, 6.31 [Si(CH₃)₃], 25.43, 25.56 [CH(CH₃)₂], 27.72 [CH(CH₃)₂], 96.63 (CH=CH-CH₂), 115.94 (CH=CH-CH₂), 123.80 (C-3,5), 125.03 (C-4), 139.54 (C-1) (C₆H₃), 142.69 (CH=CH-CH₂), 147.14 (C-2,6) (C₆H₃). — ²⁹Si-NMR: δ = 6.60 (br. s), 7.81 (s). — IR (Nujol): ν(C=C) 1640 cm⁻¹. — MS (EI), m/z (%) = 615 (6) [M⁺ - CH₂CHCHO], 146 (100) [Me₃SiSiMe₃]. — C₂₇H₅₇N₃O₄Si₄Sn (670.8): ber. C 48.35, H 8.57, N 6.26; gef. C 48.17, H 8.86, N 5.89.

Bis[bis(trimethylsilyl)amino][(2,6-diisopropylphenyl)amino](1-methylen-2-propenyloxy)stannan (10): Weißer Feststoff, Schmp. 133°C. — ¹H-NMR: δ = 0.25 [s, 36H, Si(CH₃)₃], 1.19 [d, ³J = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 3.16 (s, 1H, NH), 3.40 [sept., ³J = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂], 4.28, 4.65 (2 s, keine geminale Kopplung! ⁴J_{SnH} = 8 Hz für jedes s, je 1H, H₂C=C-O), 4.96, 5.38 [2 m, je 1H, (CH₂=CCH=CH₂)], 6.16 (dd, ³J_{(cis)}} = 10.7, ³J_{(trans)}} = 17.1 Hz, 1H, H₂C=CH=CH₂), 6.93, 6.96 (2 d, ³J = 6.9 Hz je d, 1H, C₆H₃), 7.05 (d, ³J = 6.9 Hz, 2H, C₆H₃). — ¹³C-NMR, * = quartäre(s) C: δ = 5.68 [Si(CH₃)₃], 23.69 [CH(CH₃)₂], 28.37 [CH(CH₃)₂], 93.16 (H₂C=C-O), 114.62 (CH=CH₂), 122.65 (C-3,5), 122.78 (C-4) (C₆H₃), 136.34 (CH=CH₂), 141.74* (C-2,6), 142.49* (C-1) (C₆H₃), 158.45* (H₂C=C-O). — ²⁹Si-NMR: δ = 7.52. — IR (Nujol): ν(NH) 3349, ν(C=C) 1631 cm⁻¹. — MS (EI), m/z (%) = 685 (1) [M⁺], 329 (100). — C₂₈H₅₉N₃O₄Si₄Sn (684.8): ber. C 49.11, H 8.68, N 6.14; gef. C 48.60, H 8.67, N 6.04.

Thermolyse von 5 zu 6 und 7: 1.45 g (2.0 mmol) 5 in 30 ml Hexan werden 4 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernung von Hexan unter vermindertem Druck und Destillation im Drei-Kugelrohr (Sdp. 120–130°C Luftbadtemp./0.01 mbar) resultieren 0.46 g (1.7 mmol, 87%) 7 als gelbes Öl, das während der Lagerung bei Raumtemp. zu einem gelben Feststoff, Schmp. 57°C, erstarrt. Aufnehmen des hellgelben Rückstandes in 10 ml Hexan und Kristallisation bei -30°C liefert 0.40 g (0.40 mmol, 44%) 6 als weißen Feststoff, Schmp. 221°C.

2,2,4,4-Tetrakis[bis(trimethylsilyl)amino]cyclo-distannoxan (6): ¹H-NMR: δ = 0.07 (s, SiMe₃). — ¹³C-NMR: δ = 2.47. — ²⁹Si-NMR: δ = 2.44. — MS (EI), m/z (%) = 750 (3) [M⁺ - N(SiMe₃)₂], 146 (100) [Me₃SiSiMe₃]. — C₂₄H₇₂N₄O₂Si₄Sn₂ (910.9): ber. C 31.65, H 7.97, N 6.15; gef. C 30.17, H 7.66, N 5.73.

N-(2,6-Diisopropylphenyl)benzaldimin (**7**): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.16$ [d, $^3J = 6.9$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.97 [sept., $^3J = 6.9$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 7.06–7.19 (m, 3H), 7.47–7.53 (m, 3H), 7.86–7.96 (m, 2H) ($\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_3$), 8.20 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$). – $^{13}\text{C-NMR}$, * = quartäre(s) C: $\delta = 23.45$ [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 27.91 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 122.98, 124.09, 128.54, 128.78, 131.73, 136.00*, 137.53*, 149.24* ($\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_3$), 161.93 ($\text{C}=\text{N}$). – IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1640; 1580, 1496 $2 \times \nu(\text{C}=\text{C})$ cm^{-1} . – MS (EI), m/z (%): 265 (78) [M^+], 250 (78) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 208 (100). – $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}$ (265.4): ber. C 85.99, H 8.74, N 5.28; gef. C 85.18, H 8.77, N 5.30.

Verbindungen 11 und 12: 10 mmol Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-stannan (4.4 g für **11**) bzw. -german (4.0 g für **12**) in jeweils 60 ml Hexan werden bei Raumtemp. mit 1 Äquiv. (0.8 g) Pyridin versetzt. Es resultiert eine hellgelbe (**11**) bzw. gelbe (**12**) Lösung. Bei 0°C gibt man innerhalb von 15 min 1 Äquiv. Mesitylazid (1.6 g für **11**) bzw. Phenylazid (1.2 g für **12**) mittels Spritze durch ein Septum hinzu. Stickstoffentwicklung ist zu beobachten; die Farbe der Reaktionslösung wird zunächst orange und etwa 1 h nach beendeter Zugabe wieder gelb. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 4 h bei Raumtemp. gerührt, dann werden $2/3$ des Hexans i. Vak. entfernt. Bei -30°C kristallisieren 4.67 g (7.2 mmol, 73%) **11** und 3.75 g (6.7 mmol, 67%) **12** als farblose Kristalle. Zur Feinreinigung kann **11** sublimiert werden (Subl.-Temp. 118–122°C/0.01 mbar). Einkristalle werden durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemp. erhalten.

Bis[bis(trimethylsilyl)amino][(2,4,6-trimethylphenyl)amino]-2-pyridylstannan (**11**): Schmp. 136°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.40$ [s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.20 (s, 3H, *p*- CH_3), 2.23 (s, 6H, *o*- CH_3), 3.23 (s, 1H, NH); 6.47 [ddd, $^3J(\text{H}_4\text{H}_5) = 7.7$, $^3J(\text{H}_5\text{H}_6) = 4.8$, $^4J(\text{H}_3\text{H}_5) = 1.3$ Hz, 5-H], 6.77 (s, 2H, C_6H_2), 6.80 [dt, $^4J(\text{H}_4\text{H}_6) = 1.9$ Hz, 4-H], 7.28 [td, $^3J(\text{H}_3\text{H}_4) = 7.6$ Hz, 3-H], 8.36 [ddd, $^5J(\text{H}_3\text{H}_6) = 1.0$ Hz, 6-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$, * = quartäre(s) C, C' für 2,4,6-Me $_3$ C $_6$ H $_2$: $\delta = 6.06$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 20.43 ($^6J_{\text{SnC}} = 3.9$ Hz, *p*- CH_3), 20.69 (*o*- CH_3), 123.56 (C-5), 126.76* (C-2',6'), 127.43* (C-4'), 129.27 (C-3',5'), 132.20 (C-3), 134.30 (C-4), 144.46* (C-1'), 150.16 (C-6), 174.20* [$^1J(^{117/119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 1113.8/1165.5$ Hz, C-2]. – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 5.50$. – $^{119}\text{Sn-NMR}$: $\delta = -179.7$. – $^{15}\text{N-NMR}$: $\delta = -338$ [2 N, ($\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$], -310 ($^1J_{\text{NH}} = 69$ Hz, 1 N, NH), -39 (1 N, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). – IR (Nujol): $\nu(\text{NH})$ 3368 cm^{-1} . – MS (EI), m/z (%): 652 (9) [M^+], 518 (100) [$\text{M}^+ - 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}$]. – $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Si}_4\text{Sn}$ (651.8): ber. C 47.91, H 8.04, N 8.60; gef. C 48.00, H 8.18, N 8.22.

Bis[bis(trimethylsilyl)amino](phenylamino)-2-pyridylgerman (**12**): Schmp. 233°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -0.07$ (18H), -0.02 (9H), 0.09 (9H) [3 s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.53 (s, 1H, NH), 6.97–7.02 (1H), 7.06–7.11 (2H), 7.15–7.22 (2H) (3 m, C_6H_5), 7.27 [ddd, $^3J(\text{H}_4\text{H}_5) = 7.7$, $^3J(\text{H}_5\text{H}_6) = 4.8$, $^4J(\text{H}_3\text{H}_5) = 1.3$ Hz, 5-H], 7.67 [dt, $^4J(\text{H}_4\text{H}_6) = 1.8$ Hz, 4-H], 7.83 [td, $^3J(\text{H}_3\text{H}_4) = 7.5$ Hz, 3-H], 8.77 [ddd, $^5J(\text{H}_3\text{H}_6) = 1.0$ Hz, 6-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$, * = quartäre(s) C, C' für C_6H_5 : $\delta = 2.85$, 3.10, 5.35 (6 C), [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]; 122.76, 123.71 (C-4' + C-5), 128.14 (C-*o* oder -*m*), 129.61 (C-3), 130.14 (C-*o* oder -*m*), 134.46 (C-4), 148.42* (C-1'), 149.55 (C-6), 168.01* (C-2) ($\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$). – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 3.52$, 3.76 (2 Si), 5.50 [3 s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]. – IR (Nujol): $\nu(\text{NH})$ 3391 cm^{-1} . – MS (EI), m/z (%): 564 (1) [M^+], 400 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH-SiMe}_3 + \text{H}$]. – $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{GeN}_4\text{Si}_4$ (563.6): ber. C 49.02, H 8.23, N 9.94; gef. C 48.30, H 8.18, N 10.06.

Verbindungen 13 und 14: 2.78 g (4.7 mmol) Bis[2-pyridylbis(trimethylsilyl)methyl]stannan(II) für **13** bzw. 1.65 g (2.8 mmol) für **14** werden in jeweils 60 ml Hexan gelöst und bei Raumtemp. mit 1 Äquiv. Azid mittels Spritze durch ein Septum versetzt (0.96 g 2,6-Diisopropylphenylazid für **13** und 0.45 g Mesitylazid für **14**). N_2 entwickelt sich, und die orangefarbene Lösung wird rot. Es wird noch 24 h bei Raumtemp. gerührt, die Reaktionsmischung i. Vak.

G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick

eingengt und bei -30°C kristallisiert. Man erhält 2.45 g (3.2 mmol, 68%) **13** und 1.59 g (2.19 mmol, 79%) **14** als rote kristalline Feststoffe. Einkristalle von **13** entstehen durch langsames Abkühlen einer heiß gesättigten Hexanlösung auf Raumtemp.

(SPY-5-13)-[2,6-Diisopropyl-*N*-(trimethylsilyl)anilinato][(2-pyridinyl)bis(trimethylsilyl)methyl-*C,N*][2-[(trimethylsilyl)methylen]-1,2-dihydropyridinato(2-)-*C',N*]zinn (**13**): Rote Kristalle, Schmp. 189°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -0.05$, 0.06, 0.09 (3 s), 0.22 (br.) [$4 \times 9\text{H}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.47*, 0.96* [$2 \times$ br., je 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.11 [d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.13 [d, $^3J = 6.8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.59, 3.79 [2 sept., je 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 5.49, 6.00, 6.61 (3 m, 3H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 6.92 (s, 3H, C_6H_3), 7.03–7.14 (3 m, 3H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.65 (m), 7.74 (br.) (je 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), *(250 MHz): 0.47 (d, $^3J = 6.8$ Hz), 0.96 (d, $^3J = 6.6$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$, * = quartäre(s) C: $\delta = 1.67$, 1.87, 3.10, 4.05 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 24.61, 24.71, 25.45, 25.82 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 26.72, 27.17 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 53.97* (SnC), 84.20* (Sn-C=C), 101.34, 115.36, 120.66, 122.68, 123.64, 123.75, 123.94, 135.06, 138.96, 143.41, 146.22, 147.07*, 147.66*, 147.94*, 167.79*, 169.85* (16 \times 1 C von 2 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} + \text{C}_6\text{H}_3$). – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -13.45$, -0.23 , 6.84, 7.40. – $^{119}\text{Sn-NMR}$: $\delta = -159.8$. – IR (Nujol): 3 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1589, 1559, 1501 cm^{-1} . – MS (EI), m/z (%): 767 (6) [M^+]; 356 (100) [($\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CC}_3\text{H}_4\text{NSn}^+$]. – $\text{C}_{36}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{Si}_4\text{Sn}$ (766.9): ber. C 56.38, H 8.02, N 5.48; gef. C 56.18, H 8.17, N 5.46.

(SPY-5-13)-[2,4,6-Trimethyl-*N*-(trimethylsilyl)anilinato][(2-pyridinyl)bis(trimethylsilyl)methyl-*C,N*][2-[(trimethylsilyl)methylen]-1,2-dihydropyridinato(2-)-*C',N*]zinn (**14**): Roter Feststoff, Schmp. 145°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.03$, 0.09, 0.103, 0.105 [4 s, 4 \times 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.98, 2.16 (2 s, je 3H, *o*- CH_3), 2.25 (s, 3H, *p*- CH_3), 5.45, 5.96, 6.57 (3 m, 3H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 6.57, 6.71 (2 s, 2H, C_6H_2), 6.89–6.97 (2 m, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.09, 7.24, 7.63 (3 m, 3H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$). – $^{13}\text{C-NMR}$, * quartäre(s) C: $\delta = 1.31$, 1.74, 3.27, 3.69 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 20.57, 21.30 (*o*- CH_3), 21.61 (*p*- CH_3), 52.56* [$^1J(^{117/119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 256/266$ Hz, SnC], 86.93* [$^1J(^{117/119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 512/536$ Hz, Sn-C=C], 101.13, 115.01, 119.61, 122.72, 128.55, 128.88, 131.74*, 134.78, 137.37*, 138.12*, 138.81, 143.82, 146.26, 146.92*, 167.58*, 168.79* (16 \times 1 C von 2 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} + \text{C}_6\text{H}_2$). – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -14.03$ [$^1J(\text{Si}-\text{C}=\text{C}) = 80$ Hz, CSiMe_3], -0.31 , 5.08 (je $^2J_{\text{SiSi}} = 2.4$ Hz), 6.62 (NSiMe_3). – $^{15}\text{N-NMR}$: $\delta = -321$ (NSiMe_3), -168 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{NSn}$), -103 ($\text{C}_5\text{H}_2\text{NSn}$). – IR (Nujol): 3 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1600, 1591, 1502 cm^{-1} . – MS (EI), m/z (%): 767 (6) [M^+], 356 (100) [($\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CC}_3\text{H}_4\text{NSn}^+$]. – $\text{C}_{33}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{Si}_4\text{Sn}$ (724.85): ber. C 54.68, H 7.65, N 5.80; gef. C 53.84, H 8.14, N 5.73.

Kristallstrukturanalysen von 3, 11 und 13: Eine Zusammenfassung der Datensammlungsverfahren und der Kristalldaten der Strukturen wird in Tab. 2 gegeben. Die Datensammlungen erfolgten mit einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Die Strukturen wurden mit Patterson-Methoden gelöst^[21]. Die Verfeinerung erfolgte nach F^2 -Werten mit dem Programm SHELXL-92^[22]. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome an Kohlenstoffatomen wurden ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die $U(\text{H})$ -Werte wurden etwas größer als der entsprechende $U(\text{C})$ -Wert festgesetzt. Die Wasserstoffatome an N1 und N4 in **3** und an N1 in **11** wurden als Restelextronendichtemaxima gefunden und mit Abstandsrestraints (0.88 mit Standardabweichung 0.01) verfeinert. In Verbindung **3** ist die an C30 gebundene Isopropylgruppe fehlgeordnet. Es konnte eine zweite Position der Methyl-Kohlenstoffatome dieser Gruppe gefunden werden, deren Besetzung auf 50:50 verfeinert und später festgehalten wurde. Zur Strukturbestimmung von **11** wurden zwei Tieftemperaturdatensätze von annähernd gleich großen Einkristallen gemessen. Die Datensätze wurden aufeinander skaliert und kombiniert zur Verfeinerung benutzt.

Tab. 2. Datensammlung und Kristalldaten der Strukturen 3, 11 und 13

Verbindung	3	11	13
Molekülformel	C ₃₆ H ₇₂ N ₄ Si ₄ Sn	C ₂₆ H ₅₂ N ₄ Si ₄ Sn	C ₃₆ H ₆₁ N ₃ Si ₄ Sn
Molmasse	792.03	651.77	766.93
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin
Raumgruppe	Pbca	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a [pm]	2072.2(2)	869.4(1)	1008.7(1)
b [pm]	1953.9(2)	1145.4(2)	1070.0(1)
c [pm]	2105.4(2)	1858.2(3)	2000.9(3)
α [°]	90	88.87(1)	79.71(1)
β [°]	90	80.23(1)	84.57(1)
γ [°]	90	72.48(1)	72.00(1)
V [nm ³]	8.525	1.738	2.019
Z	8	2	2
d_r [Mgm ⁻³]	1.234	1.245	1.261
μ [mm ⁻¹]	0.740	0.893	0.779
Meßtemperatur [°C]	-83	-120	-120
Kristallgröße [mm]	0.4x0.4x0.6	0.2x0.4x0.4 0.2x0.3x0.4	0.6x0.6x0.6
Reflexanzahl:			
gemessen	7306	14988	7212
unabhängig	5563	10089	5244
beobachtet [$F > 4\sigma(F)$]	4147	8571	5091
2 θ -Bereich [°]	8-45	8-60	8-45
R1 [für $F > 4\sigma(F)$]	0.0370	0.0343	0.0179
wR2 (für alle Daten)	0.0825	0.0721	0.0456
g1/g2	0.0069/25.0934	0.0155/1.4164	0.0204/1.3567
Verfeinerte Parameter	452	336	413
Restelektronendichte			
max./min. [10 ⁻⁶ epm ⁻³]	0.57/-0.38	0.77/-0.51	0.28/-0.30
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 22	-11 ≤ h ≤ 12	-7 ≤ h ≤ 10
	-5 ≤ k ≤ 21	-16 ≤ k ≤ 16	-11 ≤ k ≤ 11
	-22 ≤ l ≤ 22	-12 ≤ l ≤ 26	-21 ≤ l ≤ 21

Mit Hilfe einer Hochwinkelverfeinerung ($2\Theta_{\max} = 60^\circ$) des zweiten gemessenen Datensatzes konnte sowohl das an N1 gebundene H1N wie auch die Koordination des Pyridinrings über C22 an Sn1 nachgewiesen werden. Der Pyridinring in 11 ist durch die partielle Besetzung beider *ortho*-Positionen mit Stickstoff fehlgeordnet. Diese Fehlordnung, welche eine Drehung des Rings um 180° um die Sn1–C22-Bindung darstellt, wurde durch gemeinsames Verfeinern der Atomkoordinaten von Stickstoff- und Kohlenstoffatomen auf

denselben Positionen mit einer Besetzung 57(2):43(2) aufgelöst. Auch die anisotropen Auslenkungsparameter dieser Atome wurden paarweise verfeinert. Für die Verbindung 3 wurde eine Absorptionskorrektur mit dem Programm SHELXA^[23] durchgeführt. Die Absorptionskorrektur für 11 und 13 erfolgte semiempirisch mit Psi-Scans. Das Gewichtungsschema betrug $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (g_1P)^2 + g_2P]$ mit $P = [\max(F_o^2) + 2 \cdot F_c^2]/3$. Abschließende Differenz-Fourier-Synthesen enthielten keine wesentlichen Maxima^[24].

- ^[1] Herrn Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.
^[2] A. M. Khmaruk, A. M. Pinchuk, *Zh. Org. Khim.* **1984**, *20*, 1805.
^[3] N. Wiberg, S.-K. Vasisht, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 93.
^[4] G. Ossig, A. Meller, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 497.
^[5] H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1047.
^[6] N. Wiberg, K. Schurz, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 145.
^[7] J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 241.
^[8] P. I. Paetzold, G. Stohr, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2874.
^[9] M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, *Organomet.* **1992**, *11*, 555.
^[10] T. N. Mitchell, *Org. Magn. Reson.* **1975**, *7*, 610.
^[11] L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, M. F. Lappert, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 336.
^[12] W. Clegg, U. Klingebiel, C. Krampe, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1980**, *35*, 275.
^[13] M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Soufiaoui, *Organomet.* **1991**, *10*, 1140.
^[14] P. G. Harrison, *Chemistry of Tin*, 1. Aufl., Blackie & Son Limited, Glasgow, London, **1989**.
^[15] R. Blom, A. Haarland, *J. Mol. Struct.* **1985**, *128*, 21.
^[16] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Riviere, M. Riviere-Baudet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2004.
^[17] R. O. Lindsay, C. F. H. Allen, *Org. Synth. Coll.* **1955**, Vol. III, 710.
^[18] I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2330.
^[19] D. L. Herring, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3998.
^[20] B. Wrackmeyer, G. Kehr, H. Zhou, S. Ali, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *197*, 129.
^[21] G. M. Sheldrick, *SHELXS-90*, Göttingen, **1990**.
^[22] G. M. Sheldrick, *SHELXL-92*, Göttingen, **1992**.
^[23] G. M. Sheldrick, *SHELXA-Programm zur Absorptionskorrektur*, Göttingen, **1990**.
^[24] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57277, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[136/92]