

SPALTUNGSREAKTIONEN VON TRIORGANOZINN-HYDRIDEN UND TRIORGANOSTANNYL-ALKALI-VERBINDUNGEN MIT PHENYL-AZID*

HERBERT SCHUMANN UND SIEGFRIED RONECKER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 20. Februar 1970)

SUMMARY

Trimethylstannyl lithium reacts with phenyl azide with evolution of nitrogen and the formation of lithium (trimethylstannyl)phenylamide. Reaction of this compound with trimethylchlorosilane, trimethylchlorogermane, trimethyltin chloride or trimethyllead chloride gives the appropriate bis(triorganometal)phenylamine. By cleavage of the tin-hydrogen bond of trimethyl-, tributyl- or triphenyltin hydride by phenyl azide the corresponding (triorganostannyl)phenylamine is obtained. The IR spectra of the reaction products are assigned.

ZUSAMMENFASSUNG

Trimethylstannyl-Lithium reagiert mit Phenyl-azid unter Abspaltung von Stickstoff und Bildung von Lithium-(trimethylstannyl)phenylamid, das seinerseits mit Trimethylchlorsilan, Trimethylgermanium-chlorid, Trimethylzinn-chlorid oder Trimethylblei-chlorid entsprechende Bis(triorganometall)phenylamine bildet. Durch Spaltung der Zinn-Wasserstoff-Bindung von Trimethyl-, Tributyl- oder Triphenylzinn-hydrid mit Phenyl-azid erhält man das jeweilige (Triorganostannyl)phenylamin. Die IR-Spektren der Reaktionsprodukte werden zugeordnet.

EINLEITUNG

Zur Synthese von Organostannylaminen, einer Verbindungsklasse, die erst in den letzten Jahren sehr eingehend bearbeitet wurde, sind zahlreiche Methoden geeignet**.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über das reaktive Verhalten von Organozinn-hydriden und Alkali-organostannaniden gegenüber 1,3-dipolaren Reagentien stiessen wir auf einen neuen, sehr einfachen und eleganten Weg zum Aufbau von Zinn-Stickstoff-Bindungen, über den im folgenden berichtet wird.

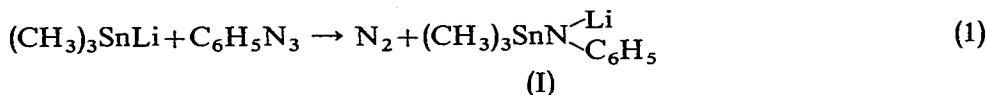
* Für vorl. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Für zusammenfassenden Überblick siehe Ref. 2, dort weitere Literaturhinweise.

ERGEBNISSE

Lithium-(trimethylstannyl)phenylamid

Durch Einwirkung von Phenyl-azid auf Trimethylstannyllithium erhält man unter Abspaltung von Stickstoff und Einschlebung des aus Phenyl-azid somit formal entstehenden Phenylnitrens C_6H_5N in die Zinn-Lithium-Bindung Lithium-(trimethylstannyl)phenylamid (I).

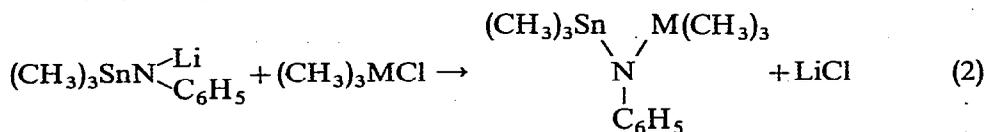


Führt man diese Umsetzung in trockener Stickstoffatmosphäre durch, so verläuft sie bei 65° , der Siedetemperatur des als Lösungsmittel verwendeten Tetrahydrofurans, innerhalb weniger Stunden quantitativ in der durch Gl. (1) angegebenen Richtung. Wenngleich (I) nicht ohne starke Zersetzung aus der gelbgefärbten Lösung zu isolieren ist, kann dessen glatte Bildung auf IR-spektroskopischem Wege—mit zunehmendem Reaktionsumsatz verlieren die charakteristischen Valenzschwingungsbanden der Azidgruppe des Phenylazids bei 2114 cm^{-1} und 1287 cm^{-1} beständig an Intensität und zeigen durch ihr völliges Verschwinden das Ende der Reaktion an—und darüber hinaus durch die Ergebnisse weiterer Umsetzungen solcher Lösungen von (I) bewiesen werden.

Die Versuche in Analogie zu Gl. (1) durch Umsetzung von Trimethylstannyllithium mit Trimethylsilyl-azid, Trimethylstannyl-azid oder Stickstoffwasserstoffsäure zu Lithium-(trimethylstannyl)(trimethylsilyl)amid $(CH_3)_3SnN(Li)Si(CH_3)_3$, Lithium-bis(trimethylstannyl)amid $[(CH_3)_3Sn]_2NLi$ oder Lithium-(trimethylstannyl)amid $(CH_3)_3SnN(Li)H$ zu gelangen schlugen fehl.

Reaktionen von Lithium-(trimethylstannyl)phenylamid (I)

Mit der vorstehend beschriebenen Synthese von (I) ist die Möglichkeit zur präparativen Darstellung funktioneller Derivate des (Trimethylstannyl)phenylamins gegeben. (I) reagiert bereits unter milden Bedingungen mit Alkylmetallhalogeniden unter Abspaltung von Lithiumhalogenid und Bildung tertiärer Amine, in welchen die drei Valenzen des Stickstoffs durch zwei oder drei verschiedene IVb-Elemente besetzt sind. So verlaufen die Reaktionen von (I) mit Trimethylchlorosilan, Trimethylgermanium-chlorid, Trimethylzinn-chlorid und Trimethylblei-chlorid in Tetrahydrofuran nach Gl. (2) unter Bildung von (Trimethylstannyl)(trimethylsilyl)phenylamin (II), (Trimethylstannyl)(trimethylgermyl)phenylamin (III), Bis(trimethylstannyl)phenylamin (IV) und (Trimethylstannyl)(trimethylplumbyl)phenylamin (V).



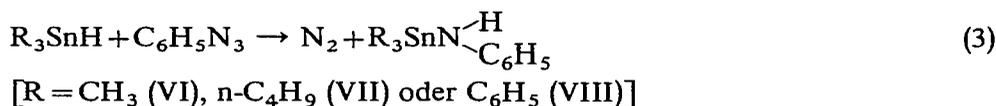
[M = Si (II), Ge (III), Sn (IV) oder Pb (V)]

Arbeitet man in trockener Stickstoffatmosphäre, im Falle des Bleiderivates darüber hinaus unter weitgehendem Lichtausschluss, so erhält man die genannten Verbindungen in Ausbeuten von durchschnittlich 50% d.Th. als unter Normalbedin-

gungen gelbe, in inerten organischen Lösungsmitteln gut lösliche, gegenüber protonenaktiven Solventien dagegen ausserordentlich empfindliche Flüssigkeiten. Die Hydrolyse führt in jedem Fall rasch und quantitativ zu Trimethylstannol und Phenylamin neben Hexamethyldisiloxan bzw. -german bzw. Trimethylplumbol. (II), (III) und (IV) sind im Ölpumpen-Vakuum unzersetzt destillierbar während sich (V) selbst im Hochvakuum einer destillativen Reinigung durch Bildung harzartiger Zerfallsprodukte entzieht.

Reaktionen von Organozinn-hydriden mit Phenyl-azid

Trimethyl-, Tributyl- und Triphenylzinn-hydrid reagieren mit Phenyl-azid in inerten organischen Lösungsmitteln quantitativ unter Abspaltung von Stickstoff und Bildung von (Trimethylstannyl)phenylamin (VI)^{3,4}, (Tributylstannyl)phenylamin (VII) und (Triphenylstannyl)phenylamin (VIII).



Alle drei Verbindungen sind oxydations- und hydrolyseempfindlich und liegen in Lösung monomer vor. Während (VI), eine blassgelbe Flüssigkeit, durch Vakuumdestillation gereinigt werden kann und (VIII) durch Umkristallisieren aus Benzol/Pentan in reiner Form als elfenbeinfarbene kristalline Festsubstanz erhalten wird, hält die als Rohprodukt von (VII) zu isolierende dunkelgelbe Flüssigkeit der mit einer destillativen Reinigung verbundenen thermischen Belastung nicht stand, sondern zersetzt sich zu einem dunkelbraunen Öl.

Trimethylsilan bzw. Trimethylgerman reagieren bei 6° ohne Lösungsmittel bzw. bei 65° in Tetrahydrofuran nicht mit Phenyl-azid. Auch zwischen Trimethylzinn-hydrid und Trimethylsilyl-azid, Trimethylstannyl-azid bzw. Dibutylbor-azid tritt keine Reaktion im Sinne von Gl. (3) ein. Bei der Siedetemperatur der verwendeten Lösungsmittel Benzol oder Pentan findet lediglich eine Übertragung der Azidgruppe in unterschiedlichem Ausmass statt*. Trimethylzinn-hydrid und Stickstoffwasserstoffsäure reagieren unter Abspaltung von Wasserstoff und Bildung von Trimethylstannyl-azid.

¹H-NMR-Spektren

Die für die Verbindungen (II), (III) und (IV) ermittelten ¹H-NMR-spektroskopischen Daten [Varian A60 (60 MHz)] sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Lage, Zahl, Multiplizität und Flächenverhältnis {für (II) und (III) 5 (C₆H₅)/9 [(CH₃)₃Sn]/9 [(CH₃)₃M] bzw. 5 (C₆H₅)/18 [2 (CH₃)₃Sn] für (IV)} der Signalgruppen bestätigen Zusammensetzung, Reinheit und Struktur der vermessenen Verbindungen.

IR-Spektren

Mit Ausnahme von (V) wurden alle dargestellten Organometallamine im Bereich von 4000 bis 70 cm⁻¹ infrarotspektroskopisch vermessen (Perkin-Elmer 221 und 337, Beckman IR 11, in Substanz 0.025 mm Schichtdicke). Die jeweils auftretenden

* Anmerkung bei der Korrektur. Die entsprechenden Phenylmetallhydride (C₆H₅)₃MH reagieren mit den entsprechenden Triphenylmetallaziden (C₆H₅)₃MN₃ oberhalb 100°C glatt nach Gl. (3) (T. Tsai, W. L. Lehn und C. J. Marshall, Jr., *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 387).

TABELLE 1

¹H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN (II), (III) UND (IV)Alle Werte in Hz; gemessen in 5%iger Lösung in CCl₄, TMS als interner Standard.

	(II)	(III)	(IV)
$\delta[\text{CH}_3(\text{Si})]$	-3.0		
$\delta[\text{CH}_3(\text{Ge})]$		-16.5	
$\delta[\text{CH}_3(\text{Sn})]$	-11.5	-13.2	-14.4
$\delta[\text{C}_6\text{H}_5(\text{N})]$	-414	-411	-404
$J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$	6.5		
$J(^1\text{H}-\text{C}-^{117}\text{Sn})$	53.2	52.5	52.5
$J(^1\text{H}-\text{C}-^{119}\text{Sn})$	55.5	55.2	55.0
$J(^1\text{H}-^{13}\text{C}(\text{Si}))$	108		
$J(^1\text{H}-^{13}\text{C}(\text{Ge}))$		125	
$J(^1\text{H}-^{13}\text{C}(\text{Sn}))$	129	129	129

Banden sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt. Die Zuordnung der Banden dieser im Schwingungsspektroskopischen Sinne kompliziert gebauten Moleküle wird dadurch erleichtert, dass die inneren Schwingungen der Trimethylsilyl^{5,6}-, Trimethylgermyl⁶⁻⁸-, Trimethylstannyl⁶⁻¹⁰-, Tributylstannyl¹¹- und Triphenylstannyl-Gruppen¹²⁻¹⁴, wie der Vergleich mit früheren Arbeiten zeigt, innerhalb der Fehlergrenzen lagekonstant sind und somit ausgesondert werden können.

Betrachtet man in den Verbindungen (VI), (VII) und (VIII) jeweils die Triorganostannylgruppe sowie den Anilin-Rest als schwingende Einheit, so stellen diese Moleküle ein Zweimassensystem der Symmetrie C_s dar. Somit sollte im Spektrum dieser Verbindungen lediglich eine starke bis mittelstarke Sn-N-Bande im Bereich zwischen 500 und 900 cm^{-1} auftreten^{4,15-18}. Nach Untersuchungen von Randall und Zuckermann⁴ an (VI) und ¹⁵N-markiertem (VI) zeigt jedoch von allen im genannten Bereich auftretenden Banden dieser Verbindung nur jene bei 843 cm^{-1} eine Isotopenverschiebung nach 835 cm^{-1} , was die Richtigkeit aller bisherigen Literaturangaben über die Lage der $\nu(\text{Sn}-\text{N})$ in solchen Verbindungen in Frage stellt. Andererseits berechnet sich aber nach Siebert¹⁹ und Goubeau²⁰ bei Betrachtung von (VI) als Zweimassensystem für den Frequenzwert von 843 cm^{-1} eine Kraftkonstante von 7.89 $\text{mdyn}/\text{\AA}$ und daraus ein Bindungsgrad von $N=2.55$ für die Sn-N-Bindung, was wiederum zweifelhaft erscheinen lässt, dass diese Bande im Spektrum von (VI) bzw. die Banden bei 850 cm^{-1} bzw. 859 cm^{-1} in den Spektren von (VII) und (VIII) einer reinen Sn-N-Valenzschwingung zuzuordnen sind. Wir neigen vielmehr zu der Ansicht, dass es sich um eine substituentenabhängige Phenylschwingung handelt, an welcher die Sn-N-Bindung mitbeteiligt ist, während den Banden bei 513 (VI), 508 (VII) und 508 (VIII) cm^{-1} , für die sich nach der vorstehend genannten Methode Kraftkonstanten und Bindungsgradwerte von $f(\text{Sn}-\text{N})=2.89$ (VI), 2.92 (VII), 2.90 (VIII) $\text{mdyn}/\text{\AA}$ und $N=1.11$ (VI), 1.12 (VII), 1.12 (VIII) berechnen, weit mehr der Charakter einer Sn-N-Valenzschwingung zuzuschreiben ist.

In den IR-Spektren von (II), (III) und (IV) liessen sich nach Aussonderung der substituentenabhängigen und -unabhängigen Phenylschwingungen sowie der Schwingungen der Trimethylmetallgruppen, deren Frequenzwerte innerhalb der Fehlergrenzen mit den jeweiligen Literaturangaben übereinstimmen, je zwei Banden der symmetrischen und asymmetrischen Sn-N-M-Valenzschwingung zuordnen. Erwar-

TABELLE 2

IR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN (VI), (VII) UND (VIII)

Werte in cm^{-1} ; st=stark, m=mittel, s=schwach, (Sch)=Schulter.

Zuordnung	(VI)	(VII)	(VIII)
$\nu(\text{NH})$	3370 m	3370 m	3365 m
$\nu(\text{CH})$	3070 m	3070 m	3065 m
	3025 m	3028 m	3042 m
	3000 m	2960 st	2930 m
	2915 m	2930 st	
		2875 st	
		2860 st	2865 m
$\nu(\text{CC})$	1600 st	1600 st	1622 m
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1495 st	1495 st	1605 m
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	1470 m	1470 m	1502 st
	1365 m	1385 s	1440 st
	1330 s		1390 s
			1345 s
$\beta(\text{CH})$	1292 st	1280 st	1280 m
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1250 s	1262 st	1262 m
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	1192 s	1180 m	1192 s
$\nu(\text{CC})$	1178 m	1155 m	1178 m
	1151 s	1075 st	1079 st
	1075 st	1050 s	1065 s
	1029 m	1025 m	1025 m
C_6H_5 -Ring	994 st	1002 m	1000 st
$\rho(\text{CH}_3)$	846 st	962 m	914 s
$\rho(\text{CH}_2)$	774 st	880 m	898 s
$\gamma(\text{CH})$	750 st	870 m	859 s
$\nu(\text{SnN})?$	725 (Sch)	850 m	778 st
	692 st	760 m	755 (Sch)
		698 st	733 st
		670 st	728 st
			696 st
			664 m
C_6H_5	608 m	600 m	622 s
$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$	538 st	535 st	535 m
$\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_3); \nu(\text{SnN})?$	513 m	508 m	508 m
C_6H_5	400 m		452 st
	282 m		443 st
	227 m		378 m
			270 m
$\delta(\text{SnC}_3)$	155 m		

tungsgemäss verschieben sich diese Banden mit zunehmender Masse der Trimethylmetallgruppen nach längeren Wellenzahlen.

EXPERIMENTELLES

Lithiumphenyl(trimethylstannyl)amid (I)

Eine Lösung von 9.96 g (50 mMol) Trimethylzinn-chlorid in 40 ml Tetrahydrofuran wird unter N_2 -Atmosphäre so schnell zu einer gutgerührten und gekühlten Suspension von 3.47 g (0.5 Atom) Lithiumschnitzel in 40 ml Tetrahydrofuran getropft, dass die Temperatur 5° nicht übersteigt. Nach dreistündiger Reaktionszeit

TABELLE 3

IR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN (II), (III) UND (IV)

Werte in cm^{-1} ; st = stark, m = mittel, s = schwach, (Sch) = Schulter.

Zuordnung	(II)	(III)	(IV)
$\nu(\text{CH})$	3075 m 3060 m 3020 m 2955 st 2910 m	3060 m 3020 m 3000 m 2970 st 2900 st	3060 m 3010 m 3000 m 2980 st 2910 st
$\nu(\text{CC})$	1592 st	1600 st	1590 st
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)(\text{N})$	1495 st	1585 st	1580 st
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)(\text{M})$	1480 st 1445 s	1490 st 1470 st	1490 st 1475 st
$\delta_s(\text{CH}_3)(\text{M})$	1295 s 1246 st	1293 m 1248 st	1292 m 1250 st
$\beta(\text{CH})$	1228 st 1200 s 1191 s 1168 s	1230 st 1200 s 1190 s 1175 s 1150 s	1228 st 1200 (Sch) 1190 s 1175 s 1150 s
$\nu(\text{NC})$	1070 m	1072 m	1074 m
$\beta(\text{CH})$	1023 m	1030 m	1030 m
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Ring}$	1000 m	994 m	995 m
$\nu_{\text{as}}(\text{SnNM})$	940 st	910 m	855 st
$\rho(\text{CH}_3)(\text{Sn, M})$	894 st 853 st 846 st 770 st 750 st	890 m 860 st 830 st 810 st 770 st 750 st	770 st 750 st 723 st
$\gamma(\text{CH})$	697 st	695 st	694 st
$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$	680 m		
$\nu_s(\text{SiC}_3)$	631 s		
$\nu_{\text{as}}(\text{GeC}_3)$		600 st	
$\nu_s(\text{GeC}_3)$		556 m	
$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$	531 st	531 st	531 st
$\nu_s(\text{SnC}_3)$	514 st	510 st	510 st
$\nu_s(\text{SnNM})$	335 m	373 m	355 m
C_6H_5	260 m	260 m	260 m
$\delta(\text{SnNM})$	220 m	225 m	225 m
$\delta(\text{MC}_3)$	200 m	205 m	
$\delta(\text{SnC}_3)$	155 m	156 m	156 m

wird über Glaswolle filtriert. Zu dieser Lösung von 50 mMol Trimethylstannyllithium werden anschliessend unter magnetischem Rühren 5.96 g (50 mMol) Phenyl-azid getropft. Jeder Tropfen bewirkt eine starke Stickstoff-Entwicklung; die grüne Lösung hellt sich nach gelb auf. Nach fünfständigem Rühren ist die Reaktion beendet, was IR-spektroskopisch durch das Fehlen der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ bei 2114 cm^{-1} nachgewiesen werden kann. Die so erhaltene Lösung von (I) wird direkt in die nachfolgenden Umsetzungen eingesetzt.

(Trimethylsilyl)(trimethylstannyl)phenylamin (II)

Einer Lösung von 50 mMol (I) werden 5.43 g (50 mMol) Trimethylchlorsilan unter magnetischem Rühren und N₂-Atmosphäre tropfenweise zugesetzt. Zur Vervollständigung der exothermen Reaktion wird anschliessend noch 3 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Tetrahydrofuran bei 1 mm abdestilliert und durch Benzol als neues Lösungsmittel ersetzt. Das hierbei ausfallende Lithiumchlorid wird über eine G3-Fritte abfiltriert, das orangegefärbte Filtrat wird eingengt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhält (II) als schwach gelbliche Flüssigkeit Sdp. 69°/0.05 mm. Ausbeute: 8.0 g (49% d.Th.). (Gef.: C, 44.00; H, 7.82; N, 4.35; Sn, 36.3; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 318. C₁₂H₂₃NSiSn ber.: C, 43.93; H, 7.07; N, 4.27; Sn, 36.17%; Mol.-Gew., 328.11.)

(Trimethylgermyl)(trimethylstannyl)phenylamin (III)

Analog (II). Ansatz: 50 mMol (I), 7.66 g (50 mMol) Trimethylgermaniumchlorid. 4 Stdn. Reaktionszeit. Orangegelbe Flüssigkeit, Sdp. 86°/0.05 mm. Ausbeute: 8.71 g (47% d.Th.). (Gef.: C, 38.20; H, 6.28; Ge, 20.4; Sn, 30.6; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 363. C₁₂H₂₃GeNSn ber.: C, 38.68; H, 6.22; Ge, 19.48; N, 3.76; Sn, 31.86%; Mol.-Gew., 372.62.)

Bis(trimethylstannyl)phenylamin (IV)

Analog (II). Ansatz: 50 mMol (I); 9.96 g (50 mMol) Trimethylzinnchlorid in 50 ml THF. 4 Stdn. Reaktionszeit. Hellgelbe Flüssigkeit. Sdp. 99°/0.05 mm. Ausbeute: 11.5 g (55% d.Th.). (Gef.: C, 34.40; H, 5.65; N, 3.36; Sn, 55.8; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 410. C₁₂H₂₃NSn₂ ber.: C, 34.42; H, 5.54; N, 3.34; Sn, 56.70%; Mol.-Gew., 418.72.)

(Trimethylstannyl)(trimethylplumbyl)phenylamin (V)

Analog (II). Ansatz: 50 mMol (I), 14.4 g (50 mMol) Trimethylbleichlorid (als Feststoff portionenweise zugeben). Reaktionszeit 6 Stdn. Dunkelrote Flüssigkeit. Zers. P. 130°. Ausbeute ca 50% d.Th. (Gef.: C, 27.80; H, 4.10; N, 2.52, Pb, 42.5; Sn, 23.0; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 480. C₁₂H₂₃NPbSn ber.: C, 28.42; H, 4.57; N, 2.76; Pb, 40.85; Sn, 23.40%; Mol.-Gew., 507.23.)

(Trimethylstannyl)phenylamin (VI)

Durch magnetisches Rühren werden unter N₂-Atmosphäre 8.24 g (50 mMol) Trimethylzinnhydrid und 5.96 g (50 mMol) Phenylazid in 75 ml THF in einem Kolben gemischt. Dabei ist noch keinerlei Reaktion zu erkennen. Erst beim Erwärmen auf 40° entwickelt sich ein langsamer, stetiger N₂-Strom. Nach 16 Stdn. wird das THF bei 1 mm abdestilliert. Man erhält eine blassgelbe Flüssigkeit. Sdp. 70°/0.05 mm. Ausbeute: 11.1 g (87% d.Th.). (Gef.: C, 42.30; H, 5.97; N, 5.57; Sn, 49.3; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 254. C₉H₁₅NSn ber.: C, 42.24; H, 5.91; N, 5.47; Sn, 46.38%; Mol.-Gew., 255.93.)

(Tributylstannyl)phenylamin (VII)

Man löst 14.6 g (50 mMol) Tributylstannan und 5.96 g (50 mMol) Phenylazid in 100 ml Pentan und versetzt mit 164 mg (1 mMol) Azo-bis-isobutyronitril. Sogleich beginnt eine stürmische, stark exotherme N₂-Entwicklung, nach deren Ende das

Gemisch zur Vervollständigung der Reaktion für 2 Stdn. unter Rückfluss erhitzt wird. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei 1 mm, tritt beim Versuch, den Rückstand durch Vakuumdestillation zu reinigen, ständig Zersetzung ein. Zers.P. 140°. Ausbeute: 18.0 g (94% d.Th.). (Gef.: C, 55.70; H, 8.21; N, 3.93; Sn, 30.0; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 365. $C_{18}H_{33}NSn$ ber.: C, 56.57; H, 8.70; N, 3.67; Sn, 31.06%; Mol.-Gew., 382.17.)

(Triphenylstannyl)phenylamin (VIII)

3.51 g (10 mMol) Triphenylzinn-hydrid und 1.19 g (10 mMol) Phenyl-azid werden in 25 ml Pentan 12 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Der entstehende Niederschlag wird unter N_2 -Atmosphäre durch eine G3-Fritte filtriert, zweimal mit Pentan gewaschen, aus Benzol/Pentan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Man erhält elfenbeinfarbene Kristalle Schmp. 94–96°; Ausbeute: 3.36 g (76% d.Th.). (Gef.: C, 64.50; H, 5.02; N, 3.07; Sn, 25.8; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 444. $C_{24}H_{21}NSn$ ber.: C, 65.20; H, 4.79; N, 3.17; Sn, 26.85%; Mol.-Gew., 442.14.)

DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. M. Schmidt für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. G. Briegleb und Herrn Dr. K. Herre vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg für die Genehmigung zur Benutzung des Beckman IR 11, Herrn Prof. Dr. S. Matthes und Herrn Dr. P. Richter vom Mineralogischen Institut der Universität Würzburg für die Durchführung der Metallanalysen mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz, den Farbwerken Hoechst AG, Werk Gendorf für eine Spende von Triphenylzinn-chlorid, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1 H. SCHUMANN UND S. RONECKER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 1018.
- 2 O. J. SCHERER, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 871.
- 3 K. JONES UND M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1944.
- 4 E. W. RANDALL UND J. J. ZUCKERMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3167.
- 5 H. KRIEGSMANN, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 61 (1957) 1088.
- 6 H. SCHUMANN UND S. RONECKER, *Z. Naturforsch. B*, 22 (1967) 452.
- 7 M. P. BROWN, R. OKAWARA UND E. G. ROCHOW, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 595.
- 8 D. F. VAN DE VONDEL UND G. P. VAN DER KELEN, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 74 (1965) 453, 467.
- 9 H. KRIEGSMANN UND S. PISCHTSCHAN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 308 (1961) 212.
- 10 P. TAIMSALU UND J. L. WOOD, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1043.
- 11 H. GEISSLER UND H. KRIEGSMANN, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 85.
- 12 D. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1350.
- 13 D. H. BROWN, H. MOHAMMED UND D. W. A. SHARP, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 659.
- 14 H. KRIEGSMANN UND H. GEISSLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 323 (1963) 170.
- 15 K. SISIDO UND S. KOZIMA, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 907.
- 16 T. A. GEORGE, K. JONES UND M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2157.
- 17 R. E. HESTER UND K. JONES, *Chem. Commun.*, (1966) 317.
- 18 C. H. YODER UND J. J. ZUCKERMAN, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2055.
- 19 H. SIEBERT, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, 1966.
- 20 J. GOUBEAU, *IUPAC-Coll.*, Münster, 1954.