

Cyclische Diazastannylene, IV¹

Zur Oxidation von 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidin

Cyclic Diazastannylenes, IV¹

Oxidation of 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidine

M. VEITH, O. RECKTENWALD und E. HUMPFER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe

(Z. Naturforsch. 33b, 14-19 [1978]; eingegangen am 14. September 1977)

Diazastannylenes, Unsymmetrically Substituted Stannanes, Kinetic Data, NMR, Crystal Data

The reactions of 1,3-di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidine (1) with O₂ and S₈ or SnCl₄ proceed in two steps: In a first redox-type reaction an intermediate containing tetravalent tin is formed. Some of these intermediates are unstable with respect to the starting material stannylene 1 and undergo a substitution reaction to yield a spiro-tetraazastannane. Under appropriate conditions the intermediate from the sulfur- and SnCl₄-reaction can be isolated and turns out to be either dispiro[3,3]distanna-disulfadisila-tetrazane or a diaza-dichlorostannane respectively. Crystal and kinetic data of some products/reactions are reported.

Einleitung

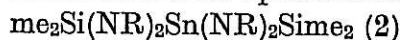
Molekulare Verbindungen des zweiwertigen Zinns sind als Elektronenmangelverbindungen ausgezeichnete Reduktionsmittel (vgl. auch ² und dort zitierte Literatur). Es überrascht daher nicht, daß das Diazastannylene 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidin (1) sehr bereitwillig mit einem Oxidationsmittel wie Sauerstoff reagiert und folglich nur unter Schutzgasatmosphäre haltbar ist. Selbst elementarer Schwefel und Zinntetrachlorid werden in benzolischer Lösung von 1 sofort reduziert. Allen in dieser Arbeit zusammengefaßten Versuchen ist somit die Oxidation des im Ring-system enthaltenen zweiwertigen Zinns zum vierwertigen gemeinsam. Die Bedeutung der Reaktion, die sich auch als Einschubung eines Carbenanalogen in eine Bindung formulieren läßt³, liegt vor allem in der einfachen Darstellung gemischt substituierter Stannane.

Zur Reaktion von 1 mit Sauerstoff

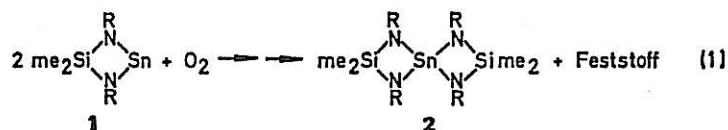
Zur Umsetzung mit Sauerstoff wird das frisch dargestellte Stannylene 1⁴ in Diäthyläther oder

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. M. VEITH, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Engesserstraße, Gebäude-Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe.

Pentan gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Leitet man in die Lösung langsam einen Sauerstoffstrom ein, so färbt sich die Lösung zunächst grün, verblaßt aber mit zunehmender Dauer wieder (vgl. exp. Teil). Gleichzeitig bildet sich ein gelber Niederschlag. Als Hauptprodukt des löslichen Anteils der Reaktion kann die Spiroverbindung



isoliert und charakterisiert werden (wie hier steht auch im folgenden R für Tertiärbutyl und me für Methyl).



In der Reaktionsgleichung (1) wird durch die doppelten Reaktionspfeile bereits angedeutet, daß die Bildung von 2 nur über eine Reaktionszwischenstufe erklärt werden kann. Primär sollte der Sauerstoff an der Lewis-Säure Sn(II) angreifen, so daß man als Reaktionsprodukt eine Verbindung mit Sn-O-Gruppierung erwartet. Aus dieser könnte dann über einen Ligandenaustausch oder über Reaktion mit der Ausgangsverbindung 1 die Spiroverbindung 2 entstehen. Es gelang uns bisher auch bei vorsichtiger Aufarbeitung der Lösung noch

nicht, die vermutete Zwischenstufe zu isolieren. Sie ergibt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zwei flache, breite Peaks im „Tertiärbutyl“- sowie im „Dimethylsilyl“-Bereich, was vielleicht auf eine polymere Struktur hinweist (vgl. auch die Reaktion von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-Zinn(II) mit Sauerstoff²⁾). Die der Zwischenstufe zugeordneten Signale verschwinden übrigens bei Zugabe von **1** zur Lösung unter Zunahme der Peaks von **2**. Im selben Moment kristallisieren aus der Lösung farblose Blättchen. Offensichtlich entsteht **2** nicht über einen einfachen Ligandenaustausch der Zwischenstufe, sondern erst durch eine Reaktion dieser Zwischenstufe mit **1**.

Wir haben versucht, über die Identifizierung des bei der Reaktion entstehenden Feststoffes weitere Hinweise auf den Reaktionsweg zu erhalten. Nach dem breiten Schmelzbereich von 160–200 °C zu schließen, dürfte es sich um ein Stoffgemisch handeln. Der naheliegende Verdacht, SnO_2 oder SnO könnten im Niederschlag als anorganische Feststoffe vorhanden sein, konnte weder über IR-Spektren noch über die Guinier-Aufnahme bestätigt werden. Die im IR-Spektrum beobachteten ν_{S} - und ν_{as} -Schwingungen der CH_3 -Gruppe bei etwa 2950 cm^{-1} deuteten hingegen auf das Vorliegen von organischen Baugruppen im Niederschlag. Nach Guinier-Aufnahmen des Pulvers war der überwiegende Anteil des Niederschlags kristallin. Es konnte durch Vergleich der Pulveraufnahmen nachgewiesen werden, daß es sich hierbei um dieselbe Substanz handelte, die bei der Umsetzung der Zwischenstufe mit **1** aus der Lösung kristallisiert. Über röntgenographische Einkristalluntersuchungen wurden die Gitterkonstanten und die Raumgruppe ermittelt (Tab. I). Neben analytischen Bestimmungen haben wir auch versucht, ein Massenspektrum der Kristalle aufzunehmen: wie die Auswertung jedoch ergab,

Tab. I. Kristalldaten eines Reaktionsproduktes der Umsetzung von **1** mit O_2 .

Farblose Kristalle

Schmp.: 197 °C unter Zersetzung

Triklines Kristallsystem. Raumgruppe: $P1$ bzw. $P\bar{1}$

$a = 13,52(1)$, $b = 10,89(1)$, $c = 13,96(1)$ Å;

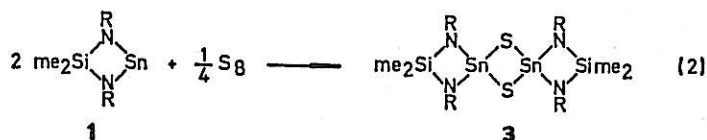
$\alpha = 113,2(1)$, $\beta = 116,3(1)$, $\gamma = 94,9(1)^\circ$;

$V = 1608$ Å³.

zersetzt sich die Substanz bei Erwärmung der Probe vor allem unter Bildung von **1**. Als weitere Massen findet man **2**, sowie Verbindungen, die aus **2** durch Ersatz der Tertiärbutylaminogruppe durch Sauerstoff entstehen, wie z. B. $\text{me}_2\text{Si}(\text{NR})_2\text{SnO}(\text{NR})\text{Sime}_2$ und $\text{me}_2\text{Si}(\text{NR})_2\text{SnO}_2(\text{Sime}_2)_2(\text{NR})$. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der extrem schwerlöslichen Kristalle in Hexamethylphosphorsäuretriamid besteht nur aus zwei Signalen im Integrationsverhältnis 3:1. Die vorliegenden Ergebnisse lassen keinen definitiven Schluß über die Zusammensetzung des kristallinen Festkörpers zu. Wir vermuten, vor allem auch aus Analogie zur Reaktion von **1** mit Schwefel (siehe nächsten Abschnitt), daß ein „Addukt“ $[\text{me}_2\text{Si}(\text{NR})_2\text{Sn} \cdot \text{SnO}]_n$ vorliegt. Zur weiteren Klärung dieser Fragen ist eine Röntgenstrukturbestimmung in Vorbereitung.

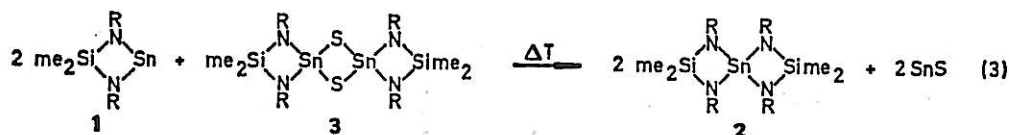
Zur Reaktion von **1** mit Schwefel

Im Unterschied zur Reaktion mit Sauerstoff läßt sich bei derjenigen des Diazastannylens **1** mit Schwefel die Molarität der Reaktanden genau vorgeben. Die Reaktion verläuft einheitlich nach Reaktionsgleichung (2):



Die in farblosen Nadeln aus konzentrierter Lösung kristallisierende Dispiroverbindung **3** wurde über $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, Analyse, Massenspektrum, Molekulargewicht und Kristallstruktur charakterisiert (vgl. auch Tab. II). Die hohe Symmetrie der Verbindung spiegelt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wieder, in dem nur zwei Signale im Integrationsverhältnis 3:1 beobachtet werden konnten. Von den beiden möglichen Raumgruppen des Kristalls $P1$ und $P\bar{1}$ würde die zentrosymmetrische eine Punktsymmetrie $\bar{1}$ (C_1) für das Molekül bedingen.

Im Unterschied zur Reaktion von **1** mit Sauerstoff findet unter den Versuchsbedingungen kein Angriff des Stannylens **1** an dem Primärprodukt **3** statt. Ändert man jedoch die Bedingungen durch Erhöhung der Temperatur, so erhält man wie in Gleichung (1) die Spiroverbindung **2**:



Tab. II. Physikalische Konstanten und Kristalldaten von **3**.

Farblose nadelförmige Kristalle
Schmp.: 275–280 °C Zersetzung
M. G. (kryoskop. in Benzol): 709
ber. (Sn ₂ Si ₂ S ₂ N ₄ C ₂₀ H ₄₈): 702,3
Hochauflösende Massenspektrometrie:
¹¹⁶ Sn ¹¹⁸ Sn ²⁸ Si ₂ ³² S ₂ N ₄ C ₁₉ H ₄₅ (M-15): gef.: 683,0659
ber.: 683,0658
Triklines Kristallsystem. Raumgruppe: P1 oder P $\bar{1}$
$a = 6,367(8)$, $b = 10,69(1)$, $c = 13,20(1)$ Å;
$\alpha = 107,3$ (1), $\beta = 95,6$ (1), $\gamma = 109,4$ (1)°;
$V = 789,6$ Å ³ .

Diese quantitative Reaktion läßt sich NMR-spektroskopisch sehr gut verfolgen. Erwartungsgemäß handelt es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung. In Tab. III sind einige reaktionskinetische Daten zusammengestellt, die aus den zeit- und temperaturabhängigen NMR-Spektren abgeleitet wurden. Das aus der Eyring-Gleichung⁵ berechnete stark negative ΔS weist auf eine sterische Hinderung im „aktivierten Zustand“ (zur Molekülstruktur von **1** vgl. 1).

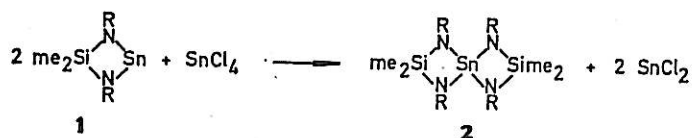
Im Unterschied zur Reaktion von **1** mit Sauerstoff entsteht mit Schwefel bei erhöhter Temperatur neben dem Spiran **2** nur der anorganische graue Festkörper SnS, der sich analytisch und über Guinier-Aufnahmen einwandfrei charakterisieren läßt. Ein Addukt von **1** mit SnS wird nicht beobachtet! Diese Tatsache sowie die Stabilität der „Zwischenstufe“ **3** lassen vermuten, daß vor allem dem Größenunterschied Sauerstoff/Schwefel im unterschiedlichen Reaktionsverhalten gegenüber **1** eine große Rolle zukommt. Es ist im Zusammenhang mit dem Reaktionsweg interessant, daß es nicht gelingt, durch Thermolyse von **3** (intermolekularer Ligandenaustausch) **2** unter Abspaltung von SnS₂ darzustellen.

Tab. III. Kinetische Daten zur Reaktion von **1** mit **3** entsprechend der Molarität von Gleichung (3).

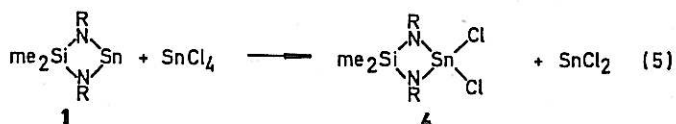
Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion 2. Ordnung:
$k(80\text{ °C}) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k(120\text{ °C}) = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Aktivierungsenergie nach Arrhenius:
$E_A = 48,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Aktivierungsentropie:
$\Delta S^\ddagger \approx -193 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Grad}^{-1}$.

Zur Reaktion von **1** mit Zinntetrachlorid

Reines Zinntetrachlorid setzt sich mit dem Diazasilastannetidin **1** in Benzol nach Reaktionsgleichung (4) um.

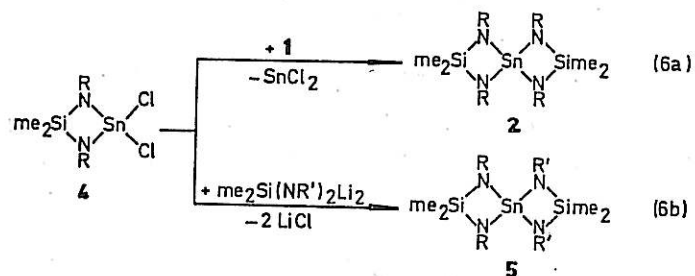


Die Reaktion läuft deutlich erkennbar in zwei Stufen ab: zunächst fällt augenblicklich bei Zugabe von Zinntetrachlorid ein fein kristalliner Niederschlag von SnCl₂. Läßt man die Lösung weiterhin stehen, so wachsen nach Stunden große Einkristalle von SnCl₂ aus der Lösung, in der im ¹H-NMR-Spektrum gleichzeitig die Bildung von **2** zu beobachten ist. Die Zwischenstufe, über die Reaktion (4) abläuft, läßt sich leicht durch Änderung der Molverhältnisse erhalten:



4 kann über eine Substitution des zweiwertigen Zinns durch das vierwertige oder über eine „Chlorübertragung“ bzw. Einschiebung entstanden sein.

Das Diaminozinndichlorid **4** läßt sich längere Zeit in Lösung aufbewahren, ist einer Isolierung aber auf Grund seiner leichten Zersetzung nur schwer zugänglich; die in Gleichung (6) zusammengefaßten Folgereaktionen bestätigen jedoch eindeutig seine Existenz:



Wie in Gleichung (6b) angegeben, gelingt es über die Zwischenstufe **4** unter Abspaltung von LiCl unsymmetrisch substituierte Aminospiroverbindungen des Zinns **5** (R' = Isopropyl) darzustellen. Die Asymmetrie schlägt sich in den Eigenschaften von **5** nieder: es kristallisiert schlechter als **2** und hat einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt (Schmp. (**5**): 58 °C; Schmp. (**2**): 162 °C).

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen und Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Schutzgasatmosphäre (Argon bzw. Stickstoff) ausgeführt. Die ¹H-NMR-Spektren wurden auf einem

Varian-60 MHz-Gerät, die Massenspektren auf einem Varian-MAT-SM1-Gerät erhalten. 1.3-Di-*tert*-butyl-2.2-dimethyl-1.3.2.4 λ^2 -diazasilastannetidin (**1**) synthetisierten wir nach ⁴.

Umsetzung von **1** mit Sauerstoff

a) In eine Lösung von 5 mmol **1** in 10 ml Diäthyläther wird bei -78°C (Methanol/Trockeneisbad) während 10 min über P_4O_{10} getrockneter Sauerstoff langsam ($1\text{ cm}^3/\text{min}$) eingeleitet. Die Lösung färbt sich zu Beginn zunächst schwach grün, wird im weiteren Verlauf jedoch wieder gelblich. Gleichzeitig fällt ein zunächst farbloser, später bräunlicher Niederschlag. Nach Beendigung der Reaktion läßt man auftauen, zieht den flüchtigen Diäthyläther ab und versetzt den Rückstand mit absolutem Benzol. Es verbleibt ein unlöslicher Rückstand, dessen IR-Spektrum außergewöhnlich linienreich ist. Bemerkenswert sind vor allem Absorptionen im Bereich $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Nach Röntgen-Guinieraufnahmen ist der Hauptbestandteil des pulverigen Rückstandes kristallin. Alle beobachteten Beugungslinien können ohne Ausnahme auf der Grundlage der unter b) beschriebenen Kristallstruktur indiziert werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der abgetrennten Lösung besteht im wesentlichen aus den Linien der Spiroverbindung **2** (Tab. IV) sowie aus zwei stark verbreiterten Signalen bei 0,38 und 1,43 ppm im Integrationsverhältnis 1:3. Das Tetraazastannan **2** läßt sich nach Abzug des Lösungsmittels bei $110^\circ\text{C}/0,01\text{ Torr}$ sublimieren und durch spektroskopischen Vergleich mit einer unabhängig dargestellten Probe⁴ identifizieren. Ausbeute an **2**: 0,8 g (62%).

b) In einem zweiten Ansatz zwischen **1** und Sauerstoff wird wie unter a) beschrieben aufgearbeitet. In die nach Abtrennung des Rückstandes verbleibende klare Benzol-Lösung fügt man nun 3 mmol **1** tropfenweise hinzu. Beim Stehenlassen über Nacht wachsen farblose blättchenförmige Kristalle. Auf den Röntgenbeugungsdiagrammen des Einkristalls (Weissenberg-, Buerger-Technik) können keine systematischen Auslöschungen beobachtet werden. Die nach DELAUNAY⁶ voll ausreduzierte Zelle ist triklin

Tab. IV. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Benzol. Die chemischen Verschiebungen ($\pm 0,01$) sind in δ -Werten gegenüber internem Tetramethylsilan (0,00) positiv zu tieferem Feld angegeben. Die Klammerwerte beziehen sich auf die Integration.

Verbindung	Si-C-H Bereich	C-C-H Bereich	N-C-H Bereich
1	0,37(1,0)	1,21(3,0)	
2	0,39(1,0)	1,33(3,0)	
3	0,32(1,0)	1,40(3,0)	
4	0,25(1,0)	1,13(3,0)	
5	0,31(3,0); 0,38(3,0)	1,22(6,0) ^a ; 1,31(9,0)	3,58(1,0) ^b

^a Dublett, $J(\text{H-H})$: 6,0 Hz; ^b Septett, $J(\text{H-H})$: 6,0 Hz.

(Raumgruppe $P\bar{1}$ bzw. $P\bar{1}$); die in Tab. I angegebenen Gitterkonstanten beziehen sich auf eine Quarzezeichnung ($a = 4,9126\text{ \AA}$). Gleichzeitig mit der Kristallbildung beobachtet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung ein Verschwinden der breiten Peaks bei 0,38 und 1,43 ppm sowie eine deutliche Abnahme der Signale von **1** bei Zunahme der Signale von **2**. Die farblosen Kristalle lösen sich nicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas in Hexamethylphosphorsäuretriamid ($^1\text{H-NMR}$: 0,58 (1,0) ppm und 1,53 (3,0) ppm; in Klammern Integrationen). Bei den unten angegebenen Zahlen der Elementaranalyse ist der naßchemisch bestimmte Sn(II)-Gehalt eingeklammert, da er eine Schwankungsbreite von $\pm 10\%$ beinhaltet. Die massenspektroskopische Analyse der Kristalle schlug fehl: erst unter Bedingungen, bei denen sich die Substanz heftig zersetzt ($> 200^\circ\text{C}$) können flüchtige Verbindungen im Spektrographen nachgewiesen werden. Farblose Kristalle

Gef. (Sn(II) 47,0) N 6,4 C 28,7 H 5,7.

MS (m/e):

783,9348 (5%);

524,1596

(15%, $^{120}\text{Sn}^{28}\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_{17}\text{H}_{42}$ ber.: 524,1609);

505,2177

(30%, $^{120}\text{Sn}^{28}\text{Si}_2\text{N}_4\text{C}_{19}\text{H}_{45}$ (2- CH_3) ber.: 505,2204);

450,1390

(8%, $^{120}\text{Sn}^{28}\text{Si}_2\text{ON}_3\text{C}_{15}\text{H}_{36}$ ber.: 450,1420);

305,0471

(100%, $^{120}\text{Sn}^{28}\text{SiN}_2\text{C}_9\text{H}_{21}$ (1- CH_3) ber.: 305,0496)

und weitere Massen.

Umsetzung von **1** mit Schwefel; Synthese von 1.3.7.9-Tetrakis(*tert*-butyl)-2.2.8.8-tetramethyl-1.3.9.7-tetraaza-2.8-disila-5.10-disulfa-4.6-distannadispiro[3.3.3]decan (**3**)

Zu 1,5 ml (0,006 mol) **1** in 5 ml Benzol wird eine Lösung von 194 mg (0,006 mol) Schwefel in 10 ml Benzol unter Rühren langsam zugetropft. Die orangefarbene Lösung entfärbt sich zunehmend und schließlich wachsen nadelförmige farblose Kristalle. Nach Abfiltrieren und Einengen der Lösung auf ein Volumen von 5 ml erhält man eine zweite Fraktion von Kristallen. Die Ausbeute an **3** beträgt insgesamt 2,091 g (99,2%). Massenspektrum und Molekulargewicht sind in Tab. II, das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist in Tab. IV angegeben.

$\text{Sn}_2\text{Si}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{C}_{20}\text{H}_{48}$ (702,3)

Ber. Sn 33,8 S 9,1,

Gef. Sn 33,5 S 9,1.

Röntgenographische Untersuchung an **3**: Über einen geeigneten Einkristall erhielten wir Buergerfilme der Schichten $0kl$, $1kl$, $2kl$, $h0l$ sowie einen Weissenbergfilm der Schicht $hk0$. Auf letzterem Film wurden zu Eichzwecken Linien eines feinen Si-Pulvers aufgebracht ($a_{\text{Si}} = 5,43094\text{ \AA}$). Systematische Auslöschungen waren auf den Filmen nicht vorhanden. Die in Tab. II angegebene Zelle ist nach DELAUNAY⁶ voll ausreduziert.

Umsetzung von 1 mit der Dispiroverbindung 3

In ein Bombenrohr werden nacheinander 15 ml Benzol, 3,0 g (4,3 mmol) an **3** und 2,74 g (8,6 mmol) an **1** eingefüllt. Nach Abschmelzen des Rohres unter Vakuum wird 36 h auf 130 °C erhitzt. Das Rohr wird alsdann wieder geöffnet und die Lösung vom ausgefallenen graufarbenen Zinn(II)sulfid abgetrennt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels sublimiert 3,89 g (85%) der Spiroverbindung **2** bei 110 °C/0,01 Torr. Der vorher getrennte Niederschlag wird mit Diäthyläther gewaschen und anschließend getrocknet. Es verbleiben 1,1 g (84%) SnS, welches über ein Röntgenpulverdiagramm⁷ bzw. analytisch⁸ charakterisiert wird.

Zur zeitabhängigen Verfolgung der Reaktion von **1** mit **3** im ¹H-NMR-Spektrum und damit zur Bestimmung der Kinetik wird 1/10 des oben angegebenen Ansatzes in NMR-Rohre abgefüllt, die unter Vakuum zugeschmolzen werden. Jeweils zwei Proben wurden bei 80 °C gehalten, zwei bei 120 °C und eine weitere zur Kontrolle bei 100 °C. In regelmäßigen Zeitabständen wurden die Röhren aus den thermostatisierten Behältern entfernt und ¹H-NMR-Spektren bei Zimmertemperatur angefertigt. Die jeweilige Konzentration der Reaktanden wurde über die Integration der zugehörigen NMR-Signale ermittelt. Die Reaktionsordnung wurde graphisch bestimmt. Setzt man für die Anfangskonzentration $[3] = a_0$ und für $[1] = 2b_0$ so fanden wir als gültige Geschwindigkeitsgleichung in der integrierten Form: $kt = 1(2a_0 - b_0) \ln b_0 a / a_0 b$. Die Werte a und b beziehen sich auf die Konzentrationen zur Zeit t . Sie lassen sich zum einen direkt messen, oder auch über die Konzentration des Reaktionsproduktes $[2] = 2x$ berechnen: $a = a_0 - x$ und $b = b_0 - x/2$. Die gemittelten Geschwindigkeitskonstanten sind für die Temperaturen 80 °C und 120 °C in Tab. III aufgeführt. Die nach der Arrhenius-Gleichung⁵ und Eyring-Gleichung⁵ berechneten Kenngrößen E_A und ΔS^\ddagger sind auf Grund der Meßmethodik, besonders auch im Hinblick auf die zu geringen Temperaturmeßpunkte mit einem relativ großen Fehler behaftet und sollten daher sehr vorsichtig interpretiert werden!

Thermolyse von 3 in Benzol

In einem NMR-Rohr werden 300 mg **3** in 1,5 ml Benzol gelöst. Nach Abschmelzen des Glasrohres unter Vakuum wird 72 h bei 150 °C erhitzt. Das nach Abkühlen der klaren Lösung aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum enthält weiterhin nur die Signale der Ausgangsverbindung **3**.

Umsetzung von 1 mit SnCl₄ im Molverhältnis 2:1

Zu 5 mmol **1** in 5 ml Benzol wird eine Lösung von 2,5 mmol frisch destilliertem und getrocknetem Zinntetrachlorid in 3 ml Benzol zugetropft. Es bildet sich augenblicklich ein über Guinier-Aufnahmen identifizierter Niederschlag von SnCl₂⁹.

Nach Abfiltrieren und Stehenlassen der Lösung bei Raumtemperatur wachsen im Laufe mehrerer Tage Einkristalle von Zinn(II)chlorid (bis zu 4 mm Kantenlänge). Die Reaktion ist nach ¹H-NMR-Spektrum selbst nach vier Tagen noch nicht völlig abgeschlossen. Als einziges weiteres Reaktionsprodukt isoliert man, nach Abzug des Lösungsmittels, 1,82 g (70%) an **2** durch Sublimation bei 110 °C/0,01 Torr.

Umsetzung von 1 mit SnCl₄ im Molverhältnis 1:1. Darstellung von 1.3-Di-tert-butyl-2.2-dimethyl-4.4-dichloro-1.3.2.4λ⁴-diazasilastannetidin (4)

Es wird wie bei der vorstehenden Umsetzung verfahren, Zinntetrachlorid wird jedoch äquimolar eingesetzt. Der sich bildende Niederschlag von SnCl₂ wird analysiert und charakterisiert: 0,94 g (99,2%). Das ¹H-NMR-Spektrum der Benzol-Lösung enthält nur zwei Signale (Tab. IV), die der Verbindung **4** zugeordnet werden. Beim Versuch der Isolierung von **4** über Destillation tritt etwas Zersetzung ein. **4** wird deshalb durch die folgenden Umsetzungen in Benzol charakterisiert.

Umsetzung von 4 mit 1

In 5 ml der an **4** einmolaren Benzollösung werden 5 mmol **1** gelöst. Aus der orangefarbenen Lösung kristallisieren Einkristalle von Zinn(II)chlorid, die über Röntgenbeugungsmethoden charakterisiert werden⁹. Nach 1 Woche betrug die Ausbeute an SnCl₂ 0,88 g (92,8%). 2,34 g (90%) **2** konnten wie üblich aus der Lösung isoliert werden.

Umsetzung von 4 mit den Dilithiumsalzen von Dimethyl-N.N'-bis(tert-butyl)-silazan bzw. Dimethyl-N.N'-bis(isopropyl)silazan. Darstellung von 1.3-Bis(tert-butyl)-2.2.6.6-tetramethyl-5.7-bis(isopropyl)-1.3.5.7-tetraaza-2.6-disila-4λ⁴-stannospiro[3.3]heptan (5)

In 5 ml der an **4** einmolaren Benzollösung tropft man eine äquimolare Menge einer frisch zubereiteten Diäthyläther/Hexan-Lösung der Dilithiumsalze von Dimethyl-N.N'-bis(tert-butyl)silazan⁴ bzw. Dimethyl-N.N'-bis(isopropyl)silazan¹⁰ unter Rühren zu. Nach zweistündigem Aufkochen unter Rückfluß und nach Abtrennen des ausgefallenen Lithiumchlorids werden die Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem Rückstand sublimiert im Falle des Tertiärbutyilsilazans 2,58 g (99,2%) **2**. Bei der Isopropylverbindung löst man den Rückstand (viskoses Öl) in wenig Diäthyläther, kühlt bis -50 °C und isoliert die sich bildenden Kristalle wegen ihrer guten Löslichkeit in einer Kühlfritte bei -30 °C. Der Schmelzpunkt der Kristalle von **5** beträgt: 57 bis 59 °C. Das ¹H-NMR-Spektrum von **5** ist in Tab. IV aufgeführt. Ausbeute aus **5**: 1,62 g (65,9%).

SnSi₂N₄C₁₈H₄₄ (491,5)

Ber. Sn 24,15,
Gef. Sn 24,02.

Umsetzung von 1 mit SiCl₄

Äquimolare Mengen von **1** und SiCl₄ (3 mmol) werden in 3 ml Benzol gelöst. Die Reaktionslösung wird in ein ¹H-NMR-Rohr abgefüllt, welches man anschließend unter Vakuum zuschmilzt. Nach 30-

stündigem Erhitzen der Probe auf 100 °C können im ¹H-NMR-Spektrum nur die Signale von **1** beobachtet werden. Nach Öffnen der Ampulle lassen sich die Ausgangssubstanzen wieder destillativ zurückgewinnen.

¹ Cyclische Diazastannylene, III: M. VEITH, Z. Naturforsch. **33b**, 7 [1978].

² J. D. COTTON, P. J. DAVIDSON und M. F. LAPPERT, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1976**, 2275.

³ W. KIRMSE, Carbene Chemistry, Academic Press, New York, N. Y. 1971.

⁴ M. VEITH, Angew. Chem. **87**, 287 [1975]; Angew. Chem. Int. Ed. **14**, 263 [1975].

⁵ K. SCHWETLICK, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.

⁶ B. DELAUNAY, Zeit. Kristallogr. **84**, 132 [1933]; International Tables for X-ray Crystallography, Bd. I, Kynoch Press, Birmingham 1968.

⁷ V. G. KUZNETSOV und LI CH'IH-FA, Russian J. Inorg. Chem. **9**, 656 [1964].

⁸ GMELIN, Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., 46-C2, S. 32, Springer Verlag, Berlin 1975.

⁹ J. M. VAN DEN BERG, Acta Crystallogr. **14**, 1002 [1961].

¹⁰ M. VEITH, Z. Naturforsch. **33b**, 1 [1978].