

# **Versuche zur Darstellung eines 1,3,2 - Diazastannolidens**

**Diplomarbeit**

vorgelegt von

*Timo Gans-Eichler*

aus Anhausen

Bonn, August 2000



Vielen Dank an:  
Herrn PD Dr. D. Gudat  
für die Betreuung der Arbeit

Herrn Prof. Dr. D. Hänssgen  
für die Übernahme des  
Korreferates



Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen
---

2D	zweidimensional
Abb.	Abbildung
Ad.	Adamantyl
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
δ	Chem. Verschiebung
DAB	Diazabutadien
Ether	Diethylether
Et.	Ethyl
eV	Elektronenvolt
GC-MS	mit Gaschromatographie gekoppelte Massenspektrometrie
HOMO	highest occupied molecular orbital
Hz	Hertz
h	Stunde
ICP-OES	induktiv gekoppeltes Plasma / optische Emissionspektrometrie
<sup>i</sup> Pr	iso-Propyl
IR	Infrarot
<sup>n</sup> J	Kopplungskonstante über n Bindungen
kJ	Kilojoule
kcal	Kilokalorien
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m/z	Quotient aus Molekülmasse und Ladung
Me.	Methyl
Mes.	Mesityl
NMR	nuclear magnetic resonance
OTf	Triflat
pm	10 <sup>-12</sup> m
ppm	parts per million
R <sub>t</sub>	Retentionszeit
s.a.	siehe auch
TMS	Trimethylsilyl
Verb.	Verbindung
THF	Tetrahydrofuran

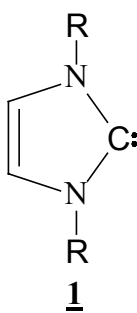
<b>1.</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b> .....	1
<b>2.</b>	<b>Carbene und ihre höheren Homologen</b> .....	4
2.1	Struktur und elektronischer Zustand .....	4
2.2	Diskussion der Aromazität in N-heterocyclischen Carbenen, Silylenen und Germylenen.....	7
2.3	Reaktivität von N-heterocyclischen Carbenen, Silylenen und Germylenen .....	11
<b>3.</b>	<b>Versuche zur Darstellung von 1,3,2-Diazastannolidenen</b> .....	15
3.1	Mögliche Synthesewege zu 1,3,2-Diazastannolidenen .....	15
3.2	Versuche zur Darstellung von 2,2-Dichlor-1,3-diaza-2-stanna-cyclopenten als Vorstufe zu 1,3,2-Diazastannolidenen .....	18
3.2.1	Versuch zur Darstellung von 2,2-Dichlor-1,3-diaza-2-stanna-cyclopenten durch [4+1] Cycloadditionen .....	18
3.2.2	Versuch zur Darstellung eines 2,2-dichlor-1,3-diaza-2-stanna-cyclopentens Durch Umsetzung eines Diazabutadien-Dilithiumsalzes mit Zinn(IV)chlorid .....	19
3.3	Versuche zur Darstellung von 1,3,2-Diazastannolidenen durch Salzeliminierungsreaktionen.....	23
3.3.1	Umsetzung von Diazabutadien-Dilithiumsalzen mit Zinn(II)chlorid.....	23
3.3.2	Umsetzung von Diazabutadien-Dilithiumsalzen mit Zinn(II)triflat .....	26
3.4	Versuche zur Darstellung von 1,3,2-Diazastannolidenen durch Transaminierungsreaktionen.....	27
3.4.1	Synthese von 1- <i>tert</i> -Butylimino-2- <i>tert</i> -butylamino-butan und Umsetzung mit Zinn(II)bis(trimethylsilyl)amid.....	27
3.4.2	Versuche zur Darstellung von 1- <i>tert</i> -Butylimino-2- <i>tert</i> -butylamino-ethan.....	31
3.4.3	Umsetzung des 1- <i>tert</i> -Butylimino-2- <i>tert</i> -butylamino-ethan-LiCl-Komplexes mit Zinn(II)bis[bis(trimethylsilyl)]amid .....	37
<b>4.</b>	<b>Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten des 2,3-Di-<i>tert</i>-butyl-1,3,2-diazastannolidens</b> .....	45
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	48
<b>6.</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	51
6.1	Allgemeines .....	51
6.1.1	Arbeitsbedingungen .....	51

## Inhaltsverzeichnis

6.1.2	Chemikalien .....	51
6.1.3	Analytische Untersuchungen .....	51
<b>6.2</b>	<b>Chemische Umsetzungen</b> .....	<b>54</b>
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>66</b>
<b>8.</b>	<b>Dank</b> .....	<b>69</b>
	Anhang .....	70

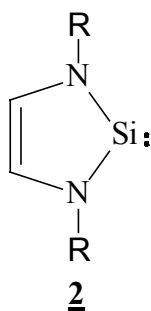
## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Carbene sind in der organischen Chemie als instabile Zwischenprodukte schon seit etwa 50 Jahren bekannt und konnten zuerst nur durch spektroskopische Methoden in der Gasphase<sup>1</sup> oder in Tieftemperaturmatrizes<sup>2</sup> nachgewiesen werden. Die hohe Reaktivität von Carbenen verhinderte ihre Darstellung und Isolierung in makroskopischen Mengen bei Raumtemperatur.

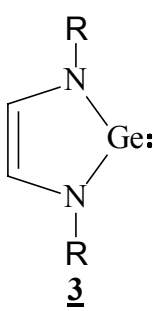


a) R = Ad.

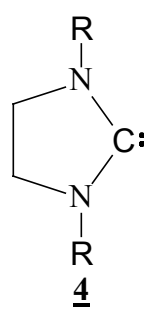
Dennoch wurde 1991 erstmals von einem stabilen kristallinen Carben **1a** berichtet, welches einfach zu isolieren und charakterisieren ist.<sup>3</sup>



b) R = tBu



b) R = tBu



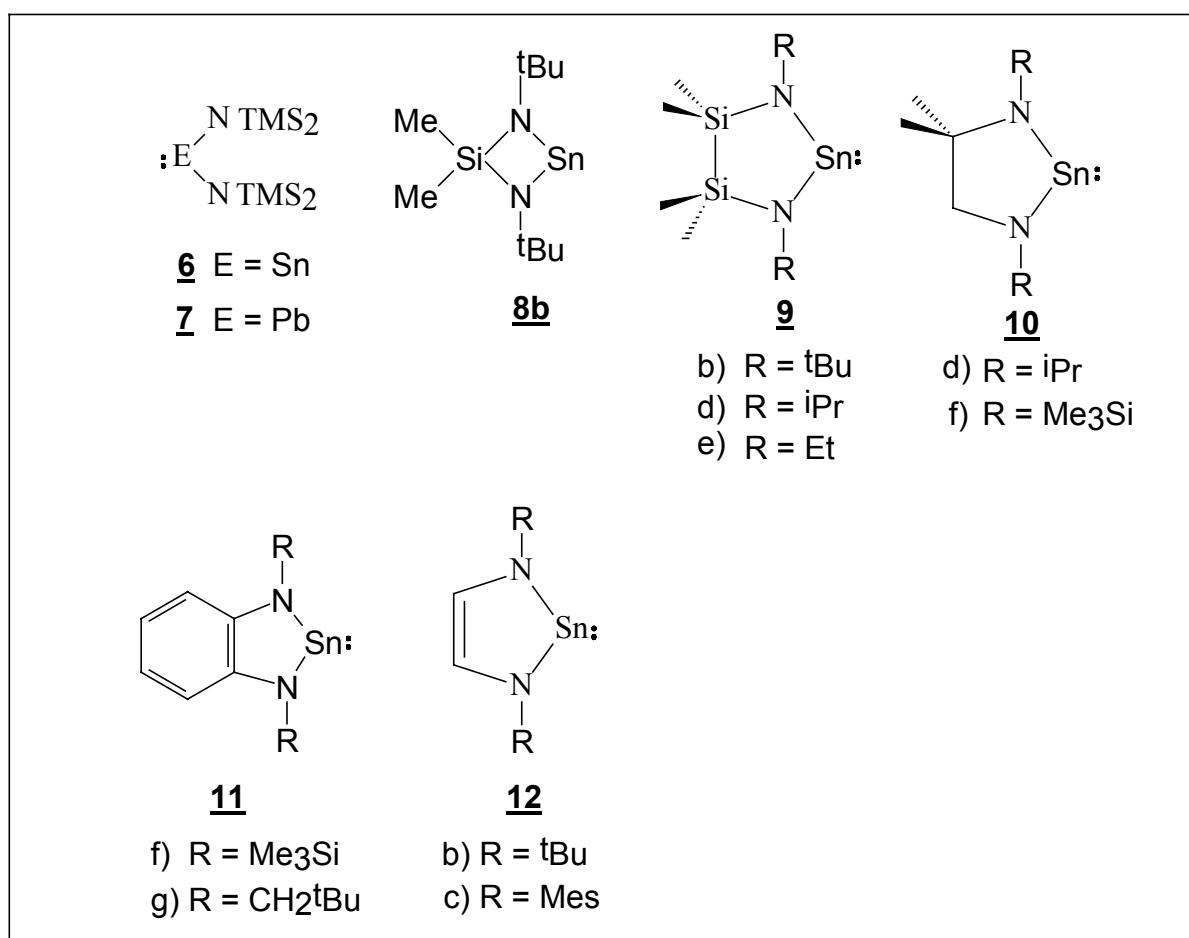
c) R = Mes

Die als „Arduengo-Carben“ bekannt gewordene Substanz, 1,3-Di-1-adamantyl-imidazol-2-yliden, ist erst bei 240 °C schmelzbar und ist in Abwesenheit von Feuchtigkeit und Sauerstoff gut zu handhaben. Im Zuge weiterer Untersuchungen, wurden später auch die entsprechenden höheren Homologen, das Silylen **2b** und Germylen **3b**, dargestellt und charakterisiert.<sup>4,5</sup>

Bei den Verbindungen **1a**, **2b** und **3b** besteht die Möglichkeit zur Bildung eines aromatischen  $\pi$ -Systems. Es wurde zunächst angenommen, daß Aromazität notwendig zur

Stabilisierung dieser Verbindungen ist. Dieses Argument wurde jedoch durch die Synthese eines stabilen, nicht aromatischen Carbens **4c**<sup>6</sup> entkräftet. Auch von Verbindung **2b** und **3b** konnten analoge C-C-gesättigte Verbindungen dargestellt und isoliert werden.<sup>5</sup>

Stannylene und Plumbylene, die Zinn- und Blei-Homologen der Carbene, tauchen in der Literatur schon Ende der 70er Jahre auf.<sup>7</sup> Die meisten der dargestellten stabilen Verbindungen gehören zur Klasse der Diamido-Stannylene bzw. Plumbylene, wobei sowohl cyclische als auch acyclische Vertreter beschrieben wurden.<sup>8,9</sup>



Heterocyclen, bei denen die Aminogruppen durch ein ungesättigtes C-C-Fragment überbrückt werden, sind bisher nur in Form der benzanellierten Vertreter **11** bekannt<sup>10</sup>, während Diazastannolidene mit isolierten Ring wie **12** bisher unbekannt sind.

Die Synthese und Untersuchung solcher Systeme (**12**) ist interessant, um die Auswirkungen von  $\pi$ -Wechselwirkungen im Ring und eine mögliche Aromazität zu studieren.

Ziel der Diplomarbeit ist es zunächst, geeignete Syntheserouten für Diazastannolidene **12** zu entwickeln. Anhand von spektroskopischen und kristallographischen Daten sollen Aussagen über Bindungsverhältnisse in Diazastannolidenen gemacht werden und die Resultate mit den Daten analoger Carbene, Silylene und Germylene verglichen werden. Dabei soll insbesondere festgestellt werden, ob es Anzeichen für eine cyclische  $6\pi$ -Delokalisierung

gibt. Darauf aufbauend sollen untersucht werden, ob Diazastannolidene Übergangsmetallkomplexe oder Addukte mit Lewis-Basen oder Säuren bilden, aus deren Eigenschaften sich Aufschlüsse über Elektrophilie und Nucleophilie der Stannylenfragmente erhalten lassen.

## 2. Carbene und ihre höheren Homologen

### 2.1 Struktur und elektronischer Zustand

Als Carbene bezeichnet man Verbindungen mit einem divalenten Kohlenstoffatom, die zwei nichtbindende Elektronen besitzen.

Carbene sind wichtige Zwischenstufen in Transformationen von Kohlenstoffverbindungen und daher sind ihr elektronischer Zustand und ihre damit verknüpfte Reaktivität von immenser Bedeutung für die organische Synthesechemie.

Man unterscheidet zwischen Singulett- und Triplett-Carbenen, je nachdem, ob die nichtbindenden Elektronen den gleichen oder den entgegengesetzten Spin aufweisen. Tab1 zeigt anhand des Methylens, daß sich Singulett- und Triplett-Zustände nicht nur in ihrem elektronischen Zustand unterscheiden, sondern auch energetisch differenzierbar sind. Im Methylen ist der Grundzustand der Triplett-Zustand ( $^3\text{CH}_2$ ) und der Singulett-Zustand ( $^1\text{CH}_2$ ) der angeregte Zustand. Die Energiedifferenz zwischen Triplett-Zustand und Singulett-Zustand  $\Delta E^{1 \rightarrow 3}$  beträgt etwa  $38 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Tab.1).

$\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{H}_2 \xrightarrow[+38]{\text{kJ/mol}} \text{:CH}_2$		$\text{:SiH}_2 \xrightarrow[+88]{\text{kJ/mol}} \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{Si}}}\text{H}_2$		$\text{:GeH}_2 \xrightarrow[+96]{\text{kJ/mol}} \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{Ge}}}\text{H}_2$	
T	S	S	T	S	T
Winkel 134°	102°	92.8°	118.5°	92°	120°

Tab.1 Bindungswinkel und Spinzustand<sup>11</sup>

Ein weiterer Unterschied zwischen  $^1\text{CH}_2$  und  $^3\text{CH}_2$  wird bei Betrachtung des H-C-H – Bindungswinkels deutlich, der im Singulett-Zustand kleiner als im Triplett-Zustand ist. Diesen Befund kann man anhand der Walsh-Regel<sup>12</sup> erklären. Abb.1 zeigt ein „Walsh-Diagramm“<sup>13,14</sup> für den allgemeinen Fall eines  $\text{EH}_2$  Moleküls. Ein „Walsh-Diagramm“ zeigt qualitativ, wie sich die Überführung eines linearen in ein gewinkeltes  $\text{EH}_2$ -Molekül auf die Energien der Molekülorbitale auswirkt. Bei Abweichung des H-E-H-Winkels von  $180^\circ$  wird die Entartung des in einem linearen Molekül halb besetzten  $1\pi_u$ -Molekülorbitals (HOMO) aufgehoben. Die  $\pi_{uz}$ -Komponente geht dabei in das  $2a_1$ -Orbital über, das durch Mischung mit dem früheren  $2\sigma_g$ -Orbital energetisch stabilisiert wird, wobei der Grad der Absenkung mit zunehmender Abwinklung größer wird. Die andere Komponente, das ehemalige  $\pi_{uy}$ -Orbital, bleibt unverändert.

Die durch Symmetrierniedrigung ermöglichte Mischung von HOMO und LUMO, die in einem linearen  $\text{EH}_2$ -Molekül zu verschiedenen Symmetrierassen gehören, wird „Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung genannt“.<sup>13</sup>

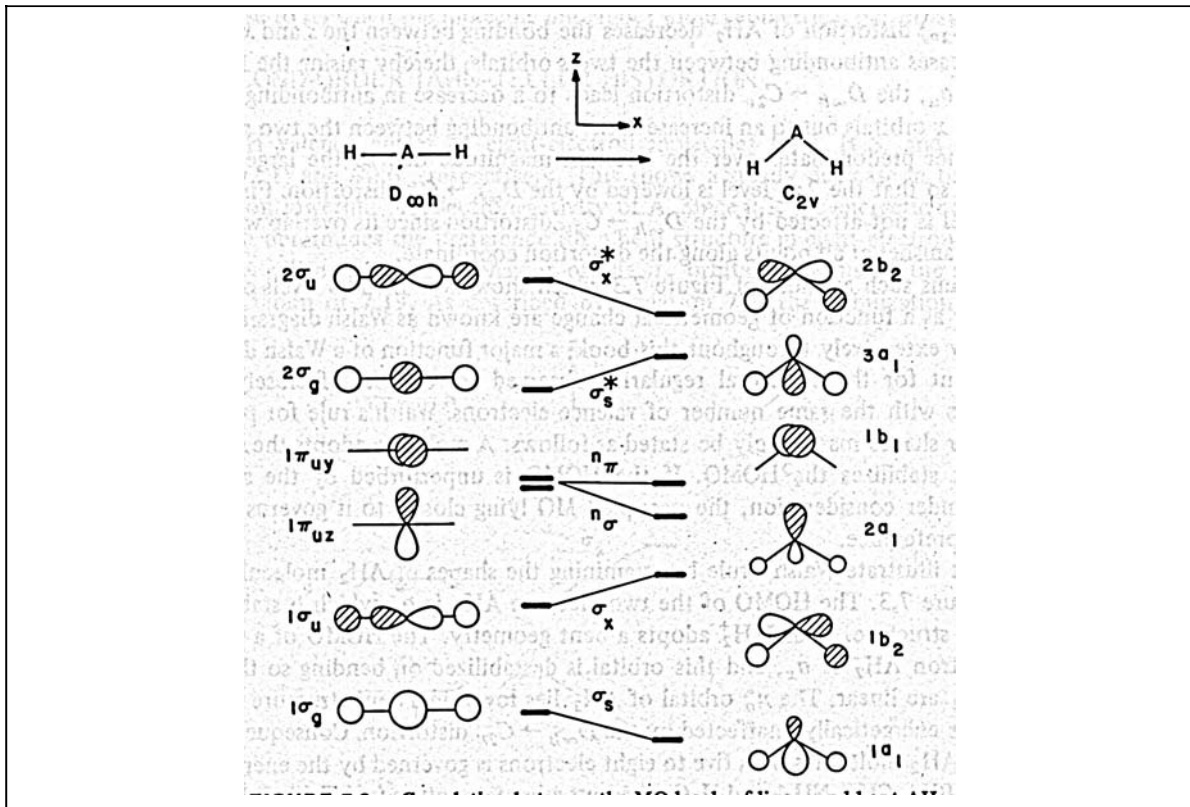


Abb.1: Walsh-Diagramm eines H-E-H Moleküls

Dieser Vorgang erlaubt die qualitative Abschätzung des Bindungswinkels in  $\text{EH}_2$ -Molekülen mit sechs Valenz-Elektronen, denn die Walsh-Regel besagt, daß ein Molekül die Geometrie annimmt, die das HOMO am besten stabilisiert. Für ein  $\text{EH}_2$ -Molekül im Singulett-Zustand wäre demnach eine starke Abwinklung und eine Besetzung des  $2a_2$ -Orbital mit zwei Elektronen am günstigsten. Dabei muß berücksichtigt werden, daß eine Verringerung des Bindungswinkels auch eine stärkere sterische Abstoßung der Substituenten bewirkt und damit einen entgegengesetzten destabilisierenden Effekt auslöst. Der optimale Bindungswinkel stellt sich daher so ein, daß die Addition beider Effekte ein Energieminimum ergibt.

Die schwächere Abwinklung von  $^3\text{CH}_2$  im Gegensatz zu  $^1\text{CH}_2$  kann dadurch erklärt werden, daß sich im  $2a_2$ -Orbital des  $^3\text{CH}_2$  nur ein Elektron befindet. Das  $1b_1$ -Orbital von  $^3\text{CH}_2$  in dem sich ebenfalls ein Elektron befindet, bleibt durch die Abwinklung des Moleküls unberührt. Daher kann im  $^3\text{CH}_2$  nur die halbe Stabilisierungsenergie  $\Delta E = (E(1b_1) - E(2a_1))$  gewonnen werden, und das Energieminimum wird schon bei geringerer Abwinklung erreicht.

Um zu erklären, warum Methylen im Triplett-Grundzustand vorliegt, ist die Betrachtung des Walsh-Diagrammes nicht ausreichend, sondern es muß auch die Spinpaarungsenergie  $\Delta E^{\text{Sp}}$  in die Überlegungen mit einbezogen werden.

Der Energieunterschied  $\Delta E^{1 \rightarrow 3}$  setzt sich zusammen aus der Differenz der Orbitalenergien  $1b_1$  (LUMO) und  $2a_1$  (HOMO), welche der Promotionsenergie  $\Delta E^{\text{Pr}}$  eines Elektrons von  $2a_1$  nach  $1b_1$  entspricht, und aus der Spinpaarungsenergie  $\Delta E^{\text{Sp}}$  der Elektronen im  $2a_1$ -Orbital. Dieser Sachverhalt kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$\Delta E^{1 \rightarrow 3} = -\Delta E^{\text{Sp}} + \Delta E^{\text{Pr}}$$

Im Falle des  ${}^1\text{CH}_2$  ist offensichtlich die Spinpaarungsenergie größer als die Promotionsenergie. Dadurch wird der Singulett-Zustand gegenüber dem Triplett-Zustand benachteiligt. Methylen liegt daher im Triplett-Grundzustand vor.

Im Gegensatz zu Carbenen ist der Triplett-Zustand in Silylenen und Germylenen der angeregte Zustand, wobei die Anregungsenergie zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand von Silylenen zu Germylenen größer wird (Tab.1). Gleichzeitig nimmt der Bindungswinkel im Singulett-Zustand mit zunehmender Ordnungszahl des Elements ab.

Diese Beobachtungen können folgendermaßen erklärt werden: Schwerere Elemente mit kleiner Elektronegativität von E führen zu einem kleineren Energieunterschied  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  im linearen  $\text{EH}_2$ .<sup>13</sup> Je kleiner  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ , desto größer wird die aus der Mischung der entsprechenden  $\pi_{\text{zu}}$  und  $\pi_{\text{uy}}$ -Orbitale resultierende Energieabsenkung des  $2a_1$ -Orbitals bei Verringerung des Bindungswinkels. Da das aus dem  $\pi_{\text{uy}}$  resultierende  $1b_1$ -Orbital energetisch unverändert bleibt, nimmt beim Übergang von leichteren zu schweren Elementen die Promotionsenergie zu, und der Singulett- wird gegenüber dem Triplett-Zustand bevorzugt.

Um isolierbare Carbene, Silylene, Germylene und Stannylene zu erhalten, muß der Singulett-Zustand stark stabilisiert werden. Dieses ist zum einen damit zu begründen, daß Triplett-Carbene sofort dimerisieren würden. Zum anderen bedeutet ein stabiler Singulett-Zustand eine große Energiedifferenz  $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$  und damit ein tiefliegendes HOMO und ein hochliegendes LUMO. Hierdurch kann die Reaktivität gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen herabgesetzt werden. Zur Stabilisierung des Singulett-Zustandes kann man zwei Effekte nutzbar machen.

#### a) Stabilisierung durch Polarisierung der $\sigma$ -Bindung (-I-Effekt)

Ersetzt man z.B. die Substituenten H eines  $\text{EH}_2$  Moleküls durch ein elektronegativeres Element, wie z. B. Fluor, bleibt das LUMO unverändert und das HOMO wird stabilisiert.<sup>13</sup> Die Folge ist eine Vergrößerung von  $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$  und eine Bevorzugung des Singulett-Zustandes.  $\text{CF}_2$  im Grundzustand ist daher ein Singulett-Carben.

### b) Stabilisierung durch $\pi$ -Donorwechselwirkung (+M-Effekt)

Verfügt ein Substituent über ein freies Elektronenpaar geeigneter Symmetrie, kann dieses mit dem LUMO in Wechselwirkung treten und dieses destabilisieren. Abb.2 verdeutlicht diesen Substituenteneffekt anhand eines  $\text{NR}_2\text{-E-NR}_2$ -Moleküls. Die freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome befinden sich in einem  $a_2$  und einem  $b_1$ -Molekülorbital. Letzteres kann in Interaktion mit dem senkrecht zur Molekülebene stehenden  $b_1$ -Orbital treten. Das führt zur Vergrößerung des HOMO-LUMO-Abstandes und damit zur Stabilisierung des Singulett-Zustandes.

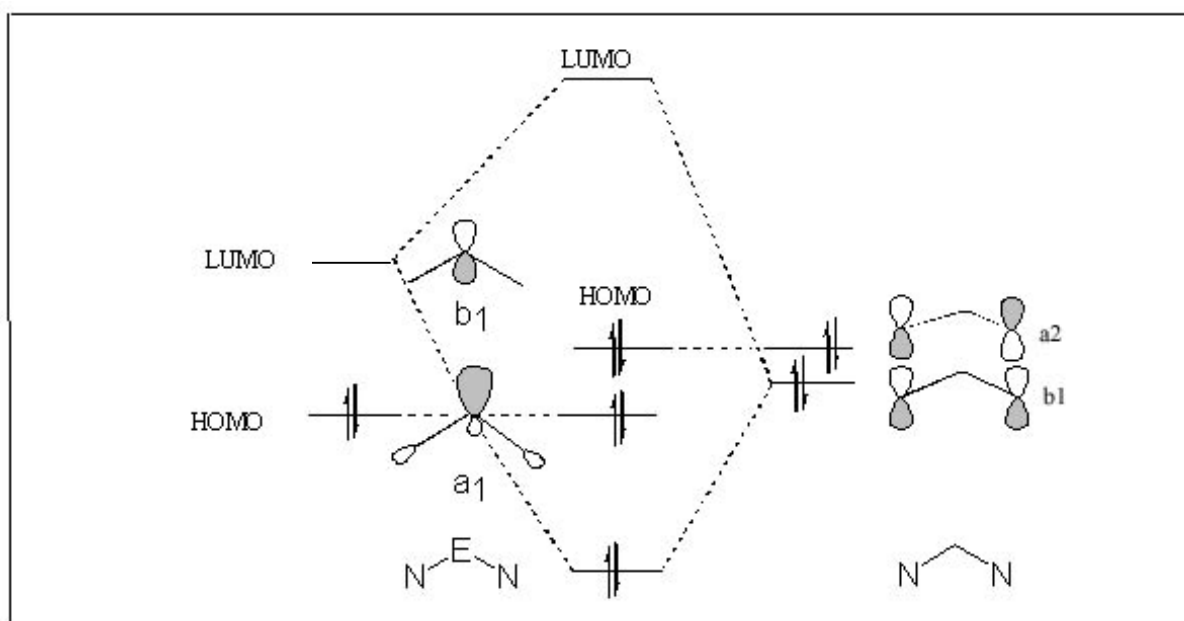


Abb.2: qualitatives MO-Diagramm eines  $\text{NR}_2\text{-E-NR}_2$ -Moleküls

Da Aminogruppen sowohl als +M als auch als -I-Substituenten einzustufen sind, bewirken sie neben der mesomeren Stabilisierung auch noch eine Absenkung des HOMO über induktive Effekte, die zu einer zusätzlichen Stabilisierung führt. Daher ist die Tatsache, daß es gelang stabile isolierbare Singulett-Carbene wie **1**, Silylene **2**, Germylene **3** und Stannylene **11** darzustellen einer Kombination beider Effekte zu verdanken, die man zusammengefaßt auch als synergetischen „push-pull“-Effekt bezeichnen kann.<sup>15,16,17</sup>

## 2.1 Diskussion der Aromazität in N-heterocyclischen Carbenen, Silylenen und Germylenen.

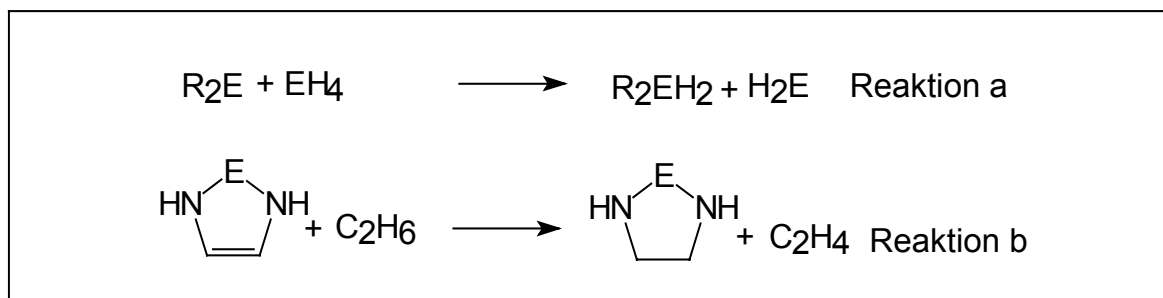
N-heterocyclische Carbene des Typs **1** und ihre Homologen besitzen formal 6  $\pi$ -Elektronen im Fünfring. Daher besteht die Möglichkeit zur Ausbildung eines aromatischen  $\pi$ -Systems. Es wurde jedoch recht schnell deutlich, daß ein aromatisches  $\pi$ -System nicht die Hauptursache für die Stabilität N-heterocyclischer Carbene ist. Den Beweis lieferten 1995

*Arduengo et. al.* mit der Synthese eines ebenso stabilen C-C-gesättigten N-heterocyclischen Carbens **4c**<sup>6</sup>.

Vollständig geklärt ist indes noch nicht die Frage, inwieweit cyclische  $6\pi$ -Elektronendelokalisierung zur Stabilität N-heterocyclischer Carbene und höherer Homologen beiträgt. Es gibt hierzu zwei unterschiedliche Auffassungen.

*Arduengo et. al.* begründet auf der Basis der Ergebnisse von DFT-Rechnungen an perdeuterierten Tetramethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidenen die Stabilisierung N-heterocyclischer Carbene in einer  $\sigma$ -Ladungsverschiebung zum elektronegativen Stickstoff und räumt der  $\pi$ -Rückbindung vom Stickstoff nur wenig Bedeutung ein.<sup>18,19</sup> Konturliniendiagramme der berechneten Elektronendichte 70 pm über der Molekülebene zeigen danach getrennte Maxima an den Stickstoffatomen und an der Doppelbindung, zwischen denen keine weitere Bindungselektronendichte vorhanden ist. Dieses läßt *Arduengo* zu dem Schluß kommen, daß weder aromatische  $\pi$ -Elektronendelokalisierung noch eine  $\pi$ -Rückbindung von den Stickstoff-lone-pairs von größerer Bedeutung sind.<sup>20</sup> Die größere kinetische Stabilität C-C-ungesättigter gegenüber C-C-gesättigten N-heterocyclischen Carbenen schreibt er der Wirkung der Doppelbindung zu, die aufgrund ihrer konzentrierten Elektronendichte nucleophile Angriffe auf das senkrecht zum Carben-lone-pair stehende  $\pi$ -Orbital abwehrt.

Zu einem anderen Ergebnis kommen *Boehme* und *Frenking*.<sup>21</sup> Durch eine NBO-Analyse zeigen sie, daß ungesättigte N-heterocyclische Ylidene eine höhere  $\pi$ -Elektronendelokalisierung aufweisen als gesättigte. Ihren Studien zufolge ist die Besetzung des  $b_1$ -Orbitals am Carbenzentrum bei ungesättigten N-heterocyclischen Ylidenen um 26 % größer als bei gesättigten Ylidenen. Des Weiteren wurde gezeigt, daß selbst  $\pi$ -delokalisierte Systeme wie Pyrrol oder Pyridin gleiche Konturliniendiagramme wie die von *Arduengo* berechneten Verbindungen aufweisen. Die von *Arduengo* gewählte Methode ist daher wohl eher ungeeignet, das Vorhandensein von  $\pi$ -Delokalisierung zu bejahen oder zu verneinen. Auch bei den höheren Homologen der N-heterocyclischen Carbene, den Silylenen und Germylenen, kommen *Boehme* und *Frenking* zu dem Schluß, daß ungesättigte Verbindungen am Zentralatom eine erhöhte  $\pi$ -Elektronendichte aufweisen als gesättigte und damit  $\pi$ -Elektronendelokalisierung ein wichtiger Bindungsfaktor ist. Insgesamt nimmt aber die Delokalisierung in Richtung  $C > Si, Ge$  ab, was im Einklang mit der Theorie steht, daß  $\pi$ -Bindungen bei höheren Elementen schwächer werden<sup>22</sup>.

Abb.3: Isodesmische Reaktionen zur Abschätzung der Stabilisierung durch cyclische  $\pi$ -Delokalisierung<sup>24</sup>

Reaktion	Substitutionsmuster	MP4/6-31G(d)//HF/6-31G + ZPVE [kcal/mol]
a1	E = C, R = NH <sub>2</sub> , senkrecht	19.8
a2	E = C, R = NH <sub>2</sub> , planar	86.6
a3	E = C, R = HNCH <sub>2</sub>	92.7
a4	E = C, R = HNCH=	112.1
a5	E = Si, R = NH <sub>2</sub> , senkrecht	-5.8
a6	E = Si, R = NH <sub>2</sub> , planar	30
a7	E = Si, R = HNCH <sub>2</sub>	38.7
a8	E = Si, R = HNCH=	50.5
b1	E = C	24.2
b2	E = Si	25.0

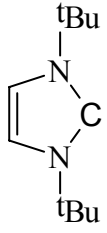
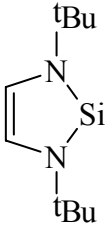
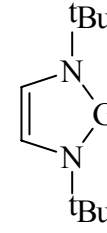
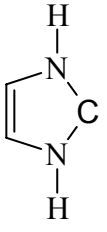
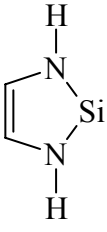
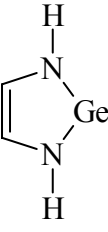
Tab.2 Isodesmische Reaktionsenergien<sup>24</sup>

Studien von *Heineman, Thiel, Herrmann, Schwarz* und *Apeloig* weisen in die gleiche Richtung.<sup>23,24</sup> Thermodynamische Berechnungen anhand isodesmischer Reaktionsenergien (Abb.3 und Tab.2) zeigen, daß bei einem Molekül C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit senkrechter Anordnung der Elektronenpaare am Stickstoff zum leeren b<sub>1</sub>-Orbital am Carbenzentrum, bei der die C-N- $\pi$ -Wechselwirkung aus Symmetriegründen verschwindet, die Stabilisierungsenergie gegenüber CH<sub>2</sub> gemäß Reakt. a1 19.8 kcal/mol beträgt. Eine planare Anordnung der freien Elektronenpaare ermöglicht die  $\pi$ -Delokalisierung in das Carbenzentrum und verursacht eine zusätzliche Stabilisierung um 66.8 kcal/mol. (Reakt.a2) Ein Ringschluß mit R = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> als Brücke bedeutet nur einen Zuwachs von etwa 6 kcal/mol, wohingegen ein Ringschluß mit CH=CH die Stabilität um etwa 26 kcal/mol erhöht.

Für Silylene (E = Si, R = NH<sub>2</sub>) kommt man qualitativ zum gleichen Ergebnis. Der Unterschied zwischen senkrechter und planarer Anordnung der freien Elektronenpaare beträgt nur etwa 36 kcal/mol und ist nur halb so groß wie bei Carbenen. Ein Ringschluß mit CH-CH ergibt 9 kcal/mol mehr an Stabilität und ein Ringschluß mit CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> etwa 20 kcal/mol. Die isodesmischen Reaktionen a1 bis a7 deuten darauf hin, daß sowohl der  $\pi$ -Donor-Effekt der Stickstoffe als auch cyclische  $6\pi$ -Delokalisierung in N-heterocyclischen Carbenen und Silylenen zur Stabilität beitragen, wobei der Beitrag dieser Effekte bei Silylenen geringer ausfällt als bei Carbenen.

Auch der deutlich endotherme Charakter der isodesmischen Reaktionen b1 und b2 spricht für einen stabilisierenden Einfluß der cyclischen  $6\pi$ -Delokalisierung in Carbenen und Silylenen.<sup>23,24</sup>

Weitere Einsicht in die Bindungsstruktur von **1b**, **2b** und **3b** erhielten *Arduengo et. al* aus der Analyse von Photoelektronenspektren<sup>25</sup>, aus denen für N-heterocyclische Carbene eine andere Reihenfolge der Grenzorbitale als in analogen Silylenen und Germylenen abgeleitet wurde. Die aus den Ergebnissen von DFT-Rechnungen<sup>26</sup> abgeleitete Zuordnung der ersten Ionisierungsbanden in den PE-Spektren von **1b**, **2b** und **3b** (Tab.3) ergibt, daß im Carben die erste Ionisierungsbande einer Ionisation aus dem  $\sigma$ -lone pair entspricht, das demzufolge das HOMO sein sollte. In den Silylenen und Germylenen ist das  $\sigma$ -lone pair das HOMO-1, und das HOMO ein Orbital mit  $b_1$ -Symmetrie, das einer  $\pi^-$ -Kombination der freien Elektronenpaare am Stickstoff entspricht. Bei cyclischen<sup>27</sup> als auch bei acyclischen<sup>28</sup> Diamido-Stannylenen bzw. Plumbylenen wurde ebenfalls eine von Singulett-Carbenen abweichende Reihenfolge der Orbitale gefunden.

exp. Ionisierungsenergien			Berechnete Ionisierungsenergien					
								
<b>1b</b>	<b>2b</b>	<b>3b</b>	<b>1h</b>	<b>2h</b>	<b>3h</b>			
E [eV]	E [eV]	E [eV]	E [eV]	Orbital	E [eV]	Orbital	E [eV]	Orbital
7.68	6.96 7.13 7.28	6.65 6.85 6.97	7.68	C $\sigma$ -lp	6.96	$\pi$ -3	6.65	$\pi$ -3
8.22	8.21	8.60	8.46	$\pi$ -3	8.01	Si $\sigma$ -lp	8.36	Ge $\sigma$ -lp
9.24	8.29	8.80	9.53	$\pi$ -2	8.85	$\pi$ -2	8.69	$\pi$ -2
11.21	10.76	10.55	11.15	$\sigma$ -t-Bu	10.38	$\sigma$ -t-Bu + Si-N	10.08	$\sigma$ -Ge-N
11.27	11.27	11.12	11.21	$\pi$ -1 + $\sigma$ -t-Bu	10.60	$\pi$ -1 + $\sigma$ -t-Bu	10.47	$\pi$ -1 + $\sigma$ -t-Bu
12.55	12.48	12.48	11.29	$\sigma$	10.82	$\sigma$	10.76	$\sigma$
14.90	13.67	13.67	11.46	$\sigma$	10.96	$\sigma$	10.87	$\sigma$

Tab.3 experimentelle Ionisierungsenergien und mit DFT-Methoden berechneten Ionisierungsenergien<sup>25</sup>

*Heineman et. al.*<sup>24</sup> zeigen hingegen, daß Hartree-Fock-Rechnungen für N-heterocyclische Carbene und Silylene ein  $b_1$ -Orbital als HOMO voraussagen. Unter Annahme der Gültigkeit des Koopmans Theorems<sup>29</sup> sollte das erste Ionisierungspotential einer Ionisierung aus diesem Orbital entsprechen. Die Abweichung der experimentellen Ionisierungsenergien des Carbens **1b** (Tab.3) von theoretisch berechneten Orbitalenergien resultiert offenbar aus einer Verletzung des Koopmans Theorems.

Eine weitergehende Analyse der aus DFT-Rechnungen erhaltenen Elektronenverteilung in den Carbenanaloga **2h** und **3h** lieferte Hinweise, daß mit zunehmender Ordnungszahl des

Elements E die Polarisierung der E-N- $\sigma$ -Bindungen zunimmt. Dies wurde von *Arduengo et al.* dahingehend interpretiert, daß bei einer Beschreibung der Bindungsverhältnisse im VB-Modell die Resonanzstruktur **13**, die im Sinn eines durch ein Diazabutadien chelatisiertes Metallatom charakterisiert werden kann, an Bedeutung gewinnt. (Abb.4)

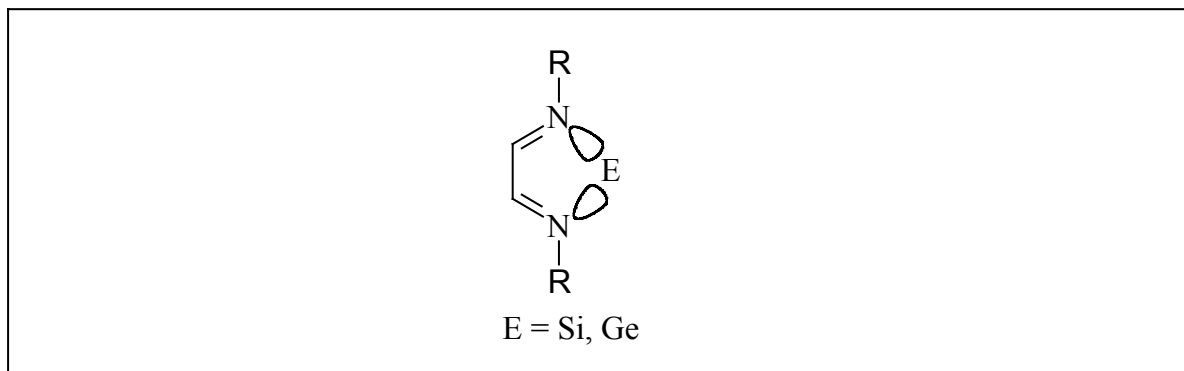


Abb.4: „chelatisiertes“ Metallatom<sup>25</sup>

### 2.3 Reaktivität von N-heterocyclischen Carbenen, Silylenen, Germylenen und Stannylenen

Singulett-Carbene und ihre Homologe haben ein energetisch hochliegendes lone pair und ein energetisch tiefliegendes unbesetztes  $\pi$ -Orbital, was sie theoretisch befähigt sowohl als Nucleophile als auch als Elektrophile zu reagieren.

Als Präzedenzfall für eine derartige ambidente Reaktivität kann das Beispiel der „Fischer-Carbenkomplexe“ **14** aufgeführt werden, die schon seit über 30 Jahren bekannt sind<sup>30,31</sup> Die Bindung in diesen kann durch Überlagerung einer C $\rightarrow$ M-Hinbindung und einer M $\rightarrow$ C-Rückbindung beschrieben werden. Die Hinbindung resultiert aus einem Ladungstransfer vom HOMO ( $\sigma$ -lone pair) des Carbenzentrums in leere d-Orbitale am Metall. Die Rückbindung resultiert aus einem Elektronentransfer der besetzten d-Orbitale in das LUMO des Carbens.

Wird das LUMO im Carbenfragment durch  $\pi$ -Donorwechselwirkungen destabilisiert, wie es von N-heterocyclischen Carbenen bekannt ist, nimmt der elektrophile Charakter des Carbens ab und die M $\rightarrow$ L-Rückbindung wird immer unwichtiger. So wirken N-heterocyclische Carbene vorwiegend als 2e-Donoren, die schwache M $\rightarrow$ C-Rückbindungen eingehen<sup>32,33</sup>. Abb.5 zeigt einige N-heterocyclische Carben-Komplexe<sup>34,35</sup> (Verb. **15**, **16**).

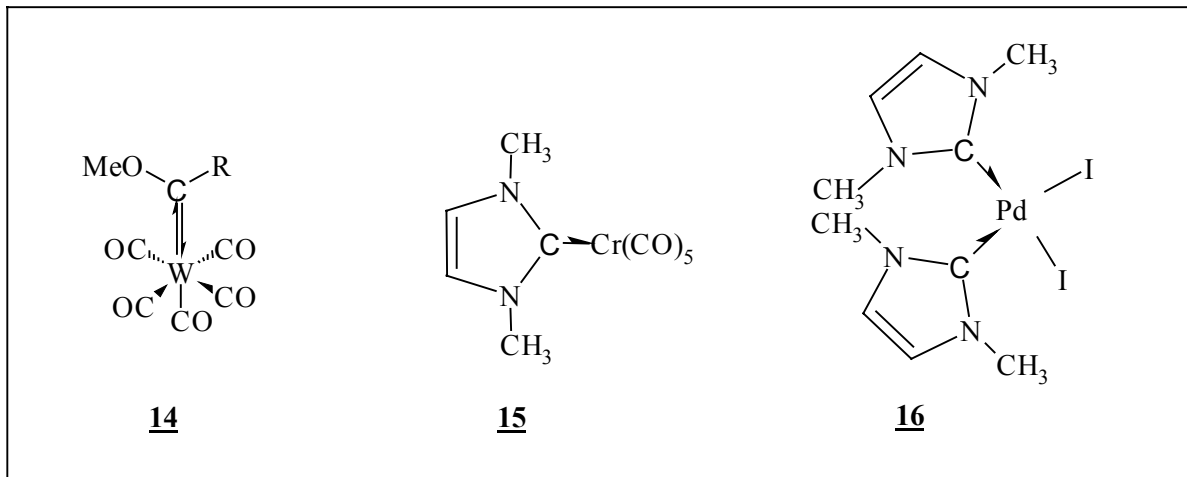


Abb.5: Bsp. eines „Fischer-Carben“-Komplexes **14**, N-heterocyclische Carben-Komplexe **15**, **16**

Aus den gleichen Gründen, die gegen  $M \rightarrow C$ -Rückbindungen in Übergangsmetallkomplexen sprechen, wird auch Koordination einer Lewis-Base an das N-heterocyclische Carben energetisch ungünstiger. N-heterocyclische Carbene reagieren im Gegenteil eher selbst als Lewis-Base gegenüber Lewis-Säuren. Abb.6 zeigt Beispiele für mögliche Adduktbildungen.<sup>36,37</sup> (**17**, **18**)

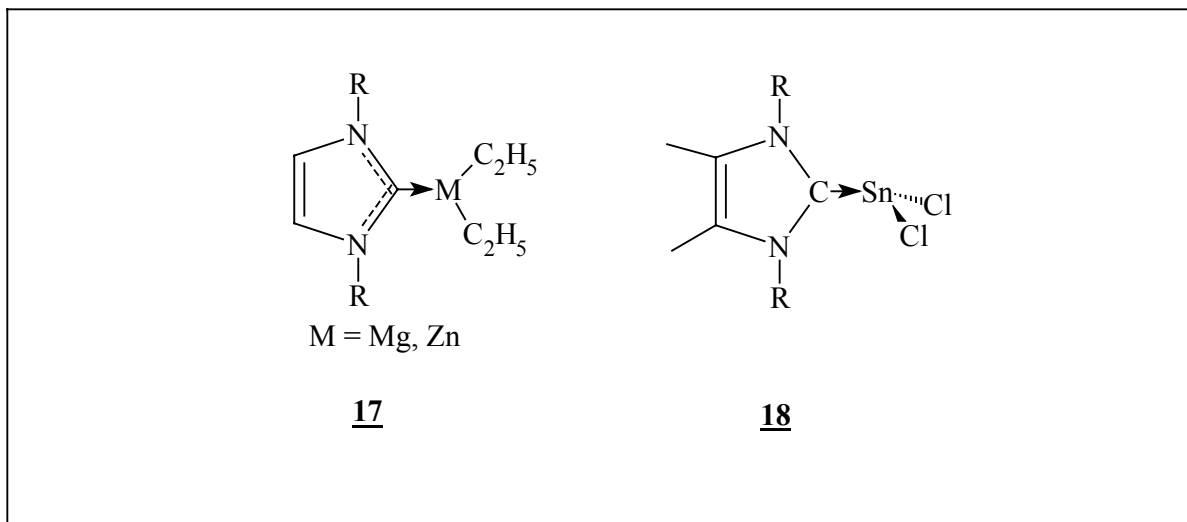


Abb.6: Adduktbildung N-heterocyclischer Carbene mit Lewis-Basen



Stannylen-Komplexe analog zu **20** sind unbekannt. Allerdings werden Komplexe aminosubstituierter acyclischer Germylene und Stannylene mit Übergangsmetallen, wie z.B. Mo, W, Rh, Pt. oder Pd. beschrieben<sup>39</sup>

Als weitere Reaktionen von Stannylenen, die im Zusammenhang mit den im folgenden beschriebenen Untersuchungen wichtig sind, seien Redoxdisproportionsreaktionen<sup>9</sup> (Abb.9) und Ligandenaustauschreaktionen<sup>41,42</sup> (Abb. 10) genannt.

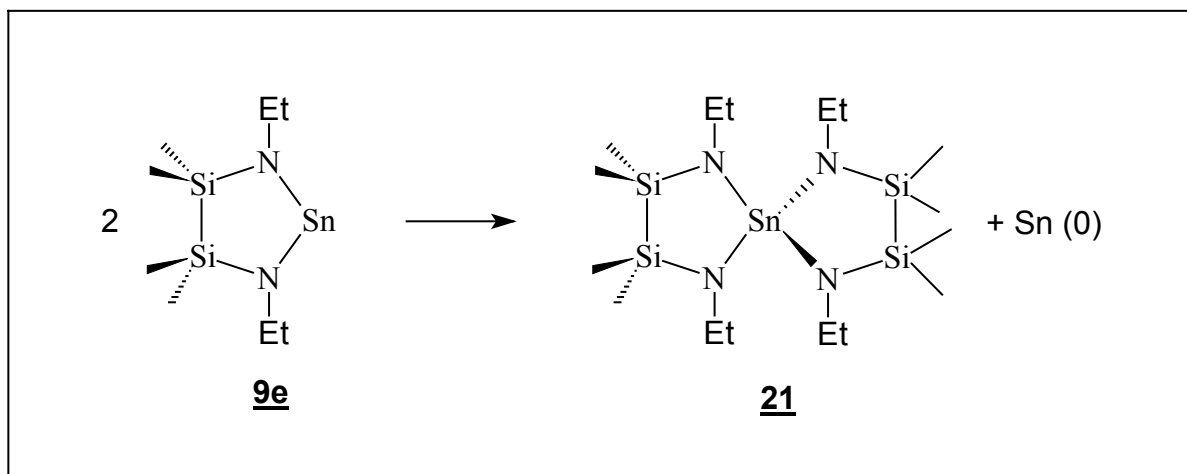


Abb.9: Disproportionierung von **9e** zur Spiroverbindung **21**

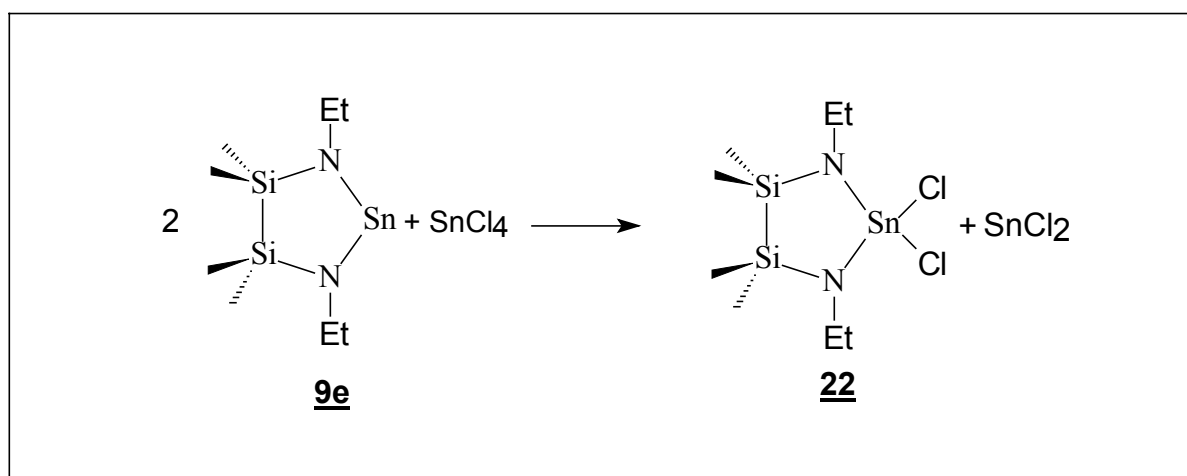


Abb.10: Ligandenaustauschreaktion

### 3. Versuche zur Darstellung von 1,3,2-Diazastannolidenen

#### 3.1 Mögliche Synthesewege zu 1,3,2-Diazastannolidenen

Ziel der Arbeit ist die Synthese von 1,3,2-Diazastannolidenen. Um zu diesen Verbindungen zu gelangen, wurde versucht, bekannte Synthesewege zu analogen Verbindungen auf Zinnverbindungen zu übertragen. Abb. 11 zeigt die hypothetischen Syntheserouten, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

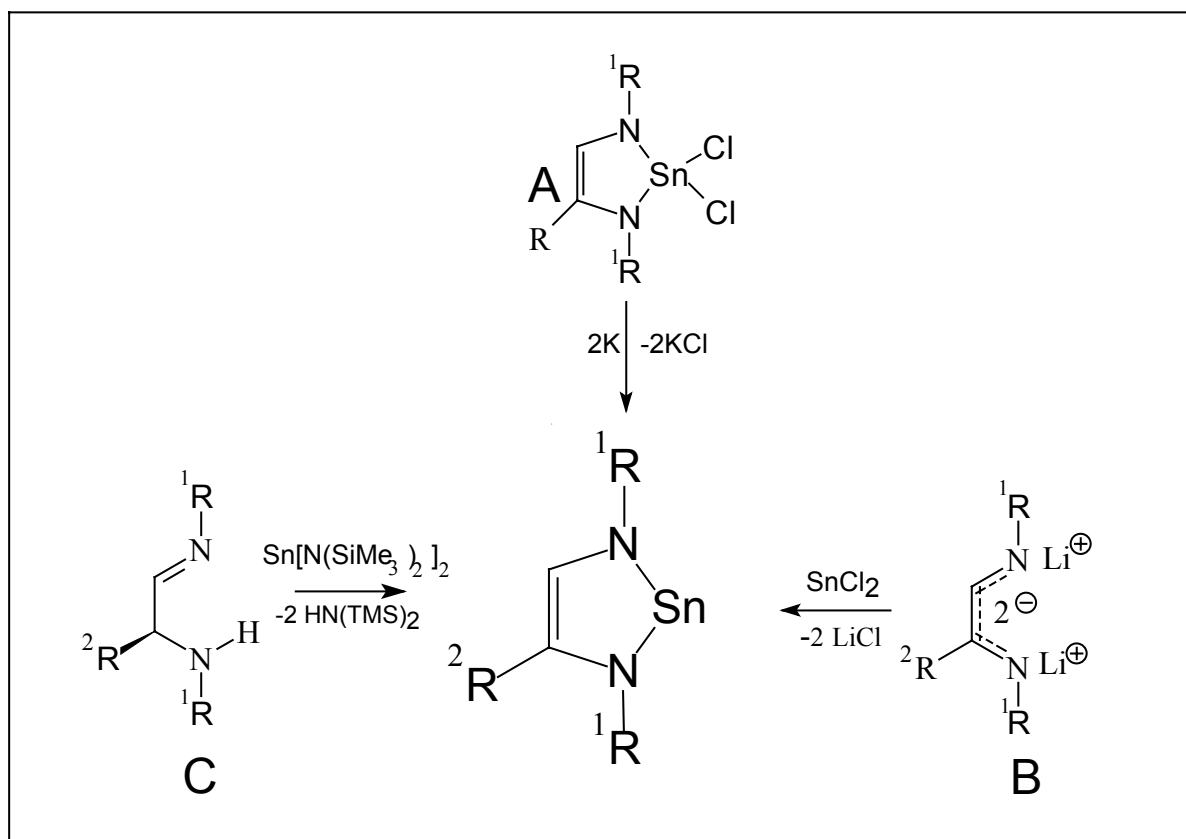
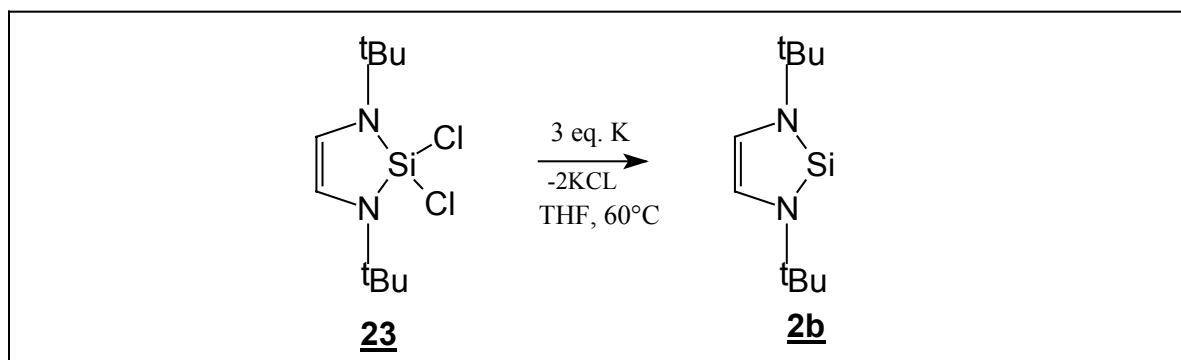


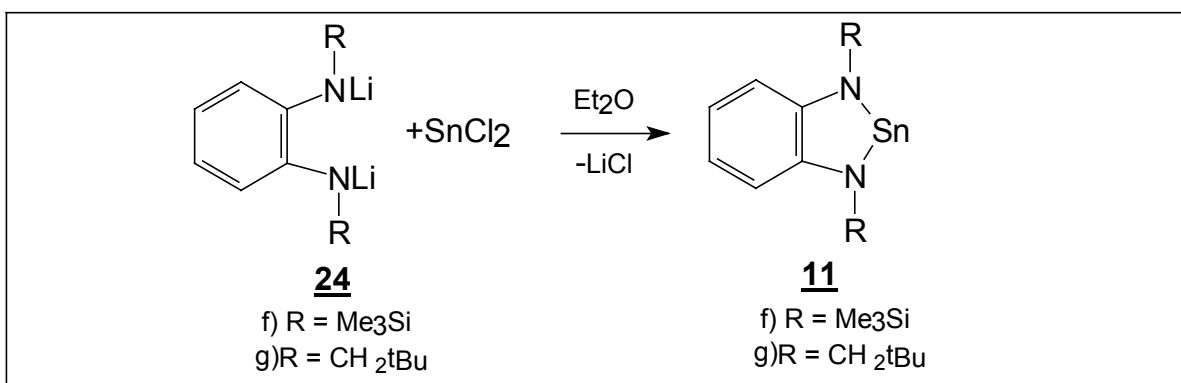
Abb.11: Syntheserouten zu 1,3,2-Diazastannolidenen

Die Synthese des ersten N-heterocyclischen Silylens **2b** gelang durch Reduktion von 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dichlor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten mit Kalium.<sup>4</sup> (Abb.12)

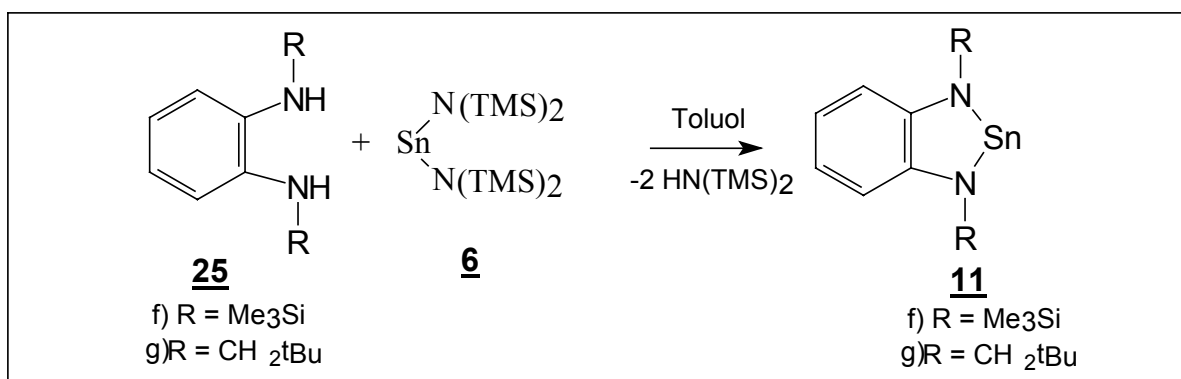
Die 2,2-Dichlor-1,3-diaza-2-stanna-cyclopentene **A** sollten dargestellt werden, um durch eine analoge Reduktion mit einem geeigneten Reduktionsmittel, wie z.B. Kalium, zu 1,3,2-Diazastannolidenen zu gelangen.

Abb.12: Synthese des ersten N-heterocyclischen Silylens **2b**

Salzeliminierungsreaktionen sind weiterhin wichtiger Reaktionsweg zur Darstellung von N-heterocyclischen Fünfringen. Alle bisher bekannten cyclischen Stannylene wie zum Beispiel **8**<sup>43</sup>, **9**<sup>9</sup> und **11**<sup>10</sup> (Abb.13) waren durch Salzeliminierung zugänglich. Auch die Synthese von **3b**<sup>5</sup> gelang auf diese Weise. Zur Darstellung der 1,3,2-Diazastannolidene erschien daher die Umsetzung der Diazabutadien-Dilithiumsalze **B** mit SnCl<sub>2</sub> geeignet. (Abb.11)

Abb.13: Salzeliminierungsreaktion als Zugangsweg zu **11**

Ein anderer Weg zur Darstellung von 1,3,2-Diazastannolidenen könnte eine Transaminierungsreaktion sein. Dieser Weg hatte bei der Darstellung von **11** zum Erfolg geführt und ist eine Alternative zu den Salzeliminierungsreaktionen (Abb.14)

Abb.14: Transaminierung als Zugangsweg zu benzenellierten Stannylene **11**

Um zu 1,3,2-Diazastannolidenen durch Transaminierungsreaktionen zu gelangen, wurde versucht  $\alpha$ -Aminoaldehyde **C** als geeignete Vorstufen darzustellen.  $\alpha$ -Aminoaldehyde können in einem ersten Transaminierungsschritt mit Zinn(II)bis[bis(trimethylsilyl)]amid **6** zu einer Zwischenstufe reagieren, aus der nach anschließender Tautomerisierung in einem letzten Transaminierungsschritt 1,3,2-Diazastannolidene gebildet werden können. (Abb.15)

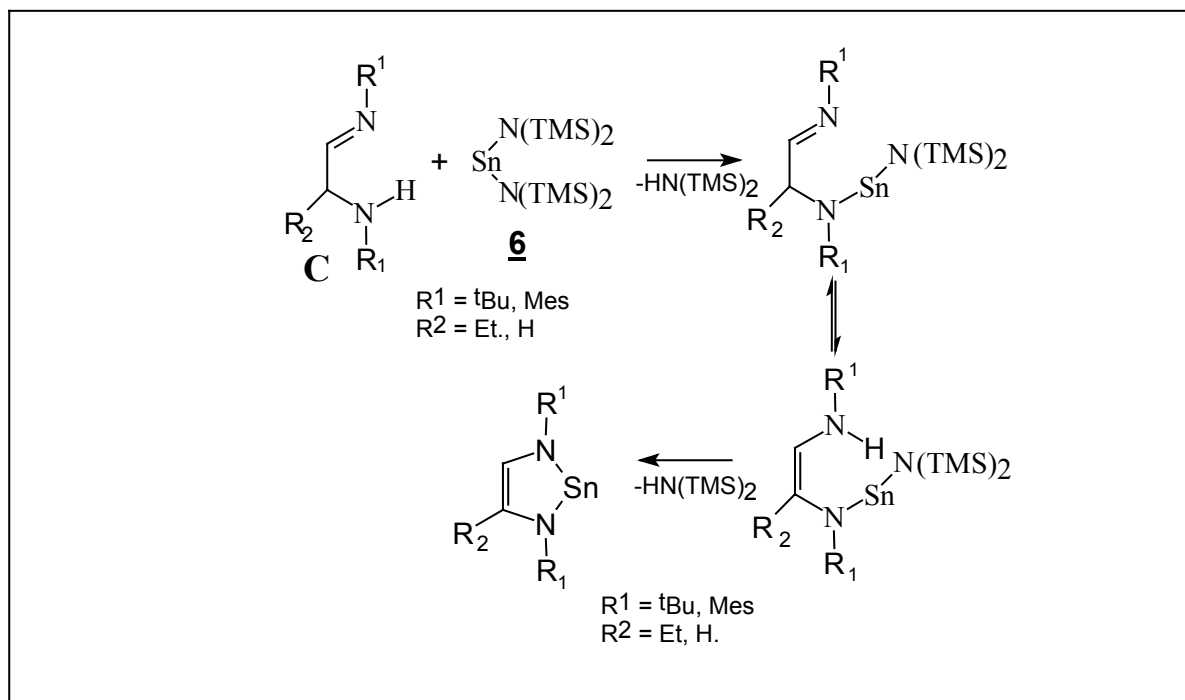


Abb.: 15  $\alpha$ -Aminoaldehyde als Edukte in einer Transaminierungsreaktion zu 1,3,2-Diazastannolidenen

### 3.2 Versuche zur Darstellung von 2,2-Dichlor-1,3-diaza-2-stanna-cyclopenten

#### 3.2.1 Versuch zur Darstellung von 2,2-Dichlor-1,3-diaza-2-stanna-cyclopenten durch [4+1] Cycloadditionen

Zur Darstellung der 2,2-Dichlor-1,3-diaza-2-stanna-cyclopentene **28** über eine [4+1] Cycloaddition, wurde versucht die Diazabutadiene **27**, welche leicht aus Glyoxal und dem entsprechenden Amin zugänglich sind<sup>44,45</sup>, mit Zinn(II)chlorid umzusetzen. (Abb.16)

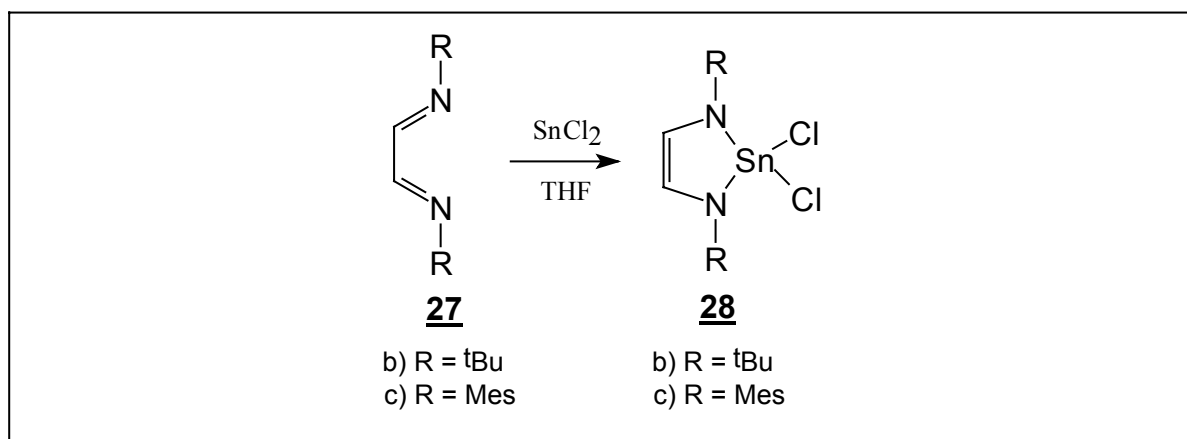


Abb.16: Syntheseversuch von **28** durch eine [4+1] Cycloaddition

Es zeigte sich allerdings, daß eine [4+1] Cycloaddition auch nach Variieren der Temperatur und des Lösemittels nicht stattfand. Statt dessen gelangte man ausschließlich zu festen, wahrscheinlich polymeren Zinn-Diazabutadienen-Addukten, deren Unlöslichkeit in nahezu allen organischen Lösemitteln eine weitere Untersuchung verhinderte.

### 3.2.2 Versuch zur Darstellung eines 2,2-Dichlor-1,3-Diaza-2-stanna-cyclopentens durch Umsetzung eines Diazabutadien-Dilithiumsalzes mit Zinn(IV)chlorid

Da die in Abschnitt 3.2.1 vorgestellte [4+1] Cycloaddition nicht zu 2,2-Dichlor-1,3-diaza-2-stanna-cyclopenten **28** führte, wurde versucht, **28c** durch eine Salzeliminierungsreaktion, darzustellen. ( Abb.17 )

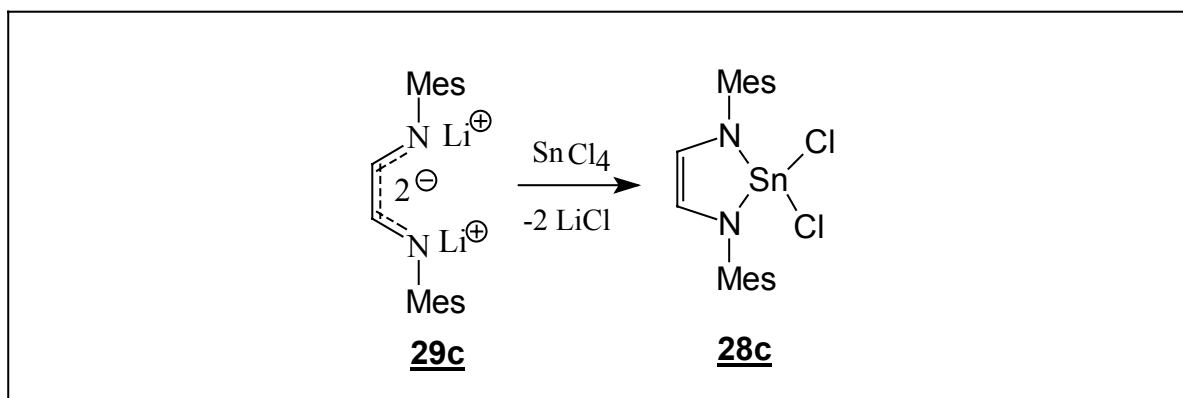


Abb.17: Syntheseversuch von **28c** durch eine Salzeliminierungsreaktion

Die Reaktion wurde bei  $-70^{\circ}\text{C}$  in Ether durchgeführt, wobei nach Zugabe des Diazabutadien-Dilithiumsalzes zu Zinn(IV)chlorid ein leuchtend roter Feststoff ausfiel, der sich vollständig in THF oder Acetonitril lösen läßt, nicht aber in Benzen, Toluol oder Chloroform.

Der Feststoff wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Im  $^1\text{H}$ -Spektrum der in THF gelösten Substanz konnte nur Diazabutadien **27c** gefunden werden. Hinweise auf den gesuchten Fünfring **28c** gab es nicht.

Um das Reaktionsprodukt weiter zu untersuchen, wurde ein  $^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-NMR- sowie ein  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum aufgenommen (Abb.18). Außerdem wurde eine Elementaranalyse durchgeführt. Das  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS NMR Spektrum gibt weitere Hinweise darauf, daß es sich nicht um **28c** handeln kann. Das Spektrum zeigt 5 isotrope Signale, die einem Diazabutadien **27c** zugeordnet werden müssen. Insbesondere das Auftreten eines Signals einer CH-Gruppe mit einer  $^{13}\text{C}$ -Verschiebung von 157 ppm spricht für ein C=N-Fragment in einem Diazabutadien. Im -CP/MAS NMR wurde eine Zinnverschiebung von  $-564$  ppm gefunden. Eine Hochfeldverschiebung in diesem Bereich spricht für ein sechsfach koordiniertes Zinnatom.<sup>46,47</sup>

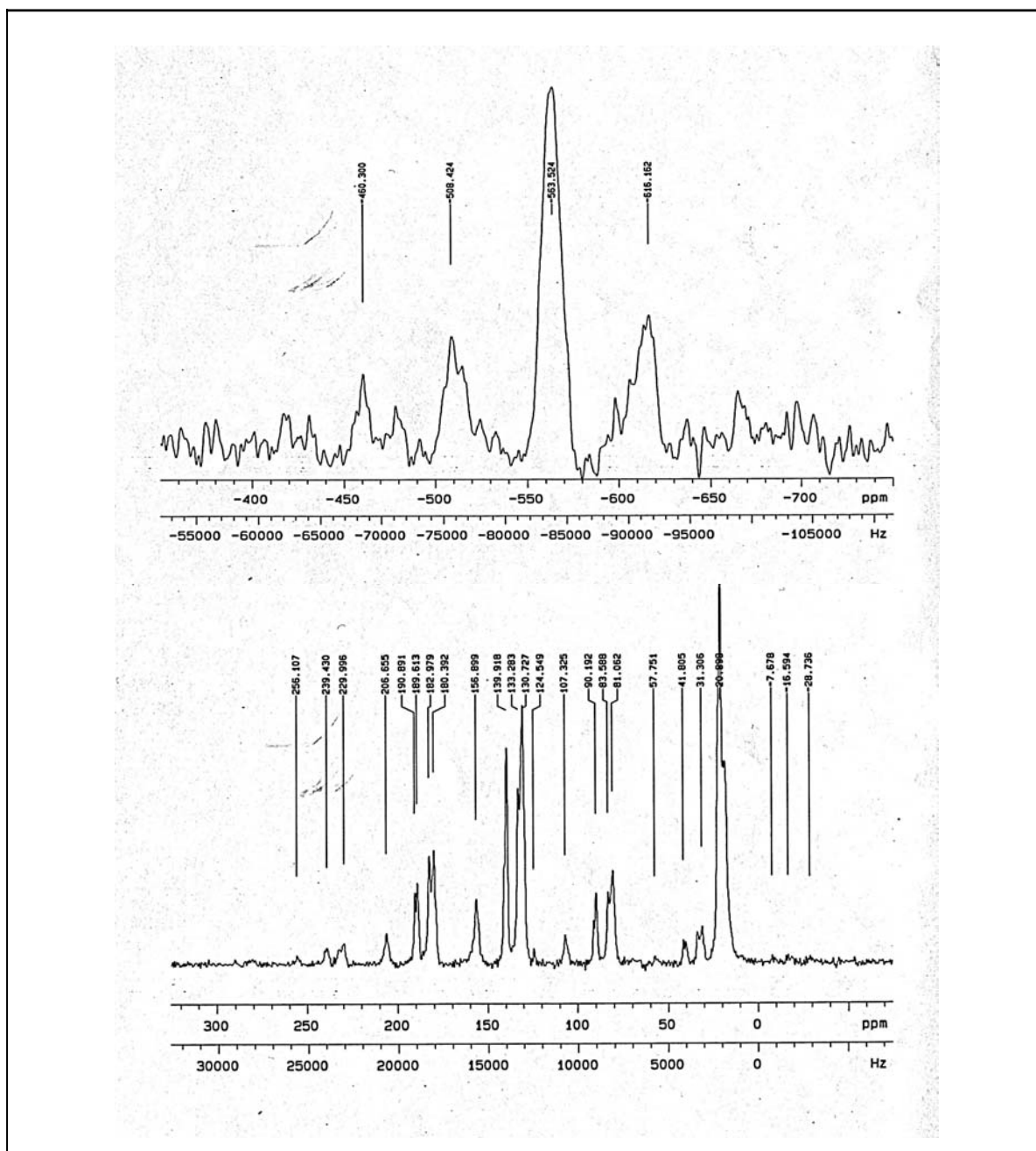
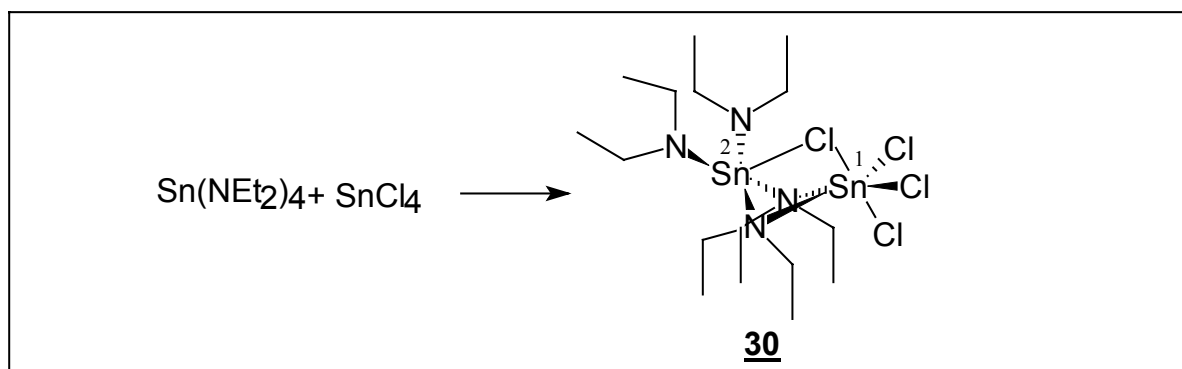


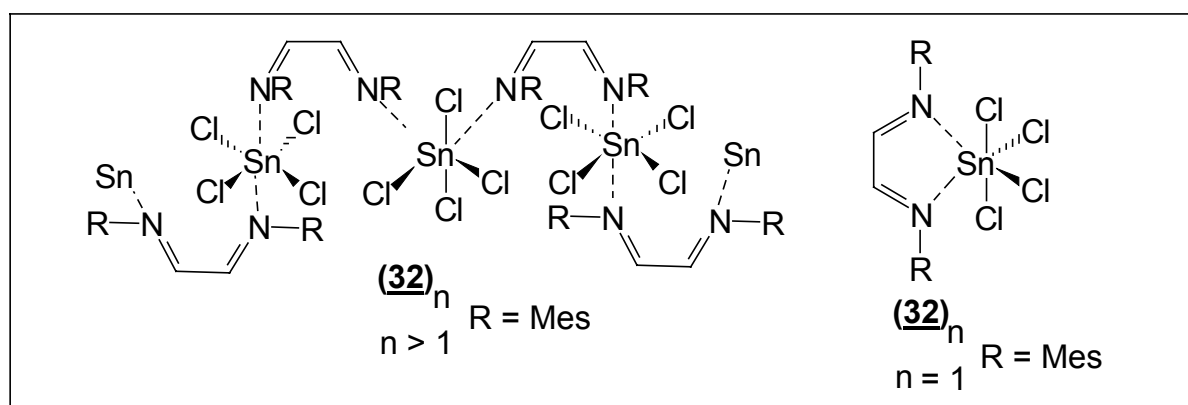
Abb.18:  $^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-NMR- und  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum

Ein Vergleich mit Literaturdaten<sup>46</sup> zeigt, daß das Vorhandensein von  $\text{SnCl}_6^{2-}$  ( $\delta^{119}\text{Sn} = -732$  ppm) zwar ausgeschlossen werden kann, doch wurde in Verb.**30** (Abb.19) eine chemische  $^{119}\text{Sn}$ -Verschiebung von -518 ppm für das sechsfach koordinierte  $\text{Sn}^1$ -Atom beobachtet<sup>41</sup>, die dem hier beobachteten Wert nahe kommt. Das fünffach koordinierte  $\text{Sn}^2$ -Atom in Verb.**30** weist eine chemische  $^{119}\text{Sn}$ -Verschiebung von -201 ppm auf (Abb.19)

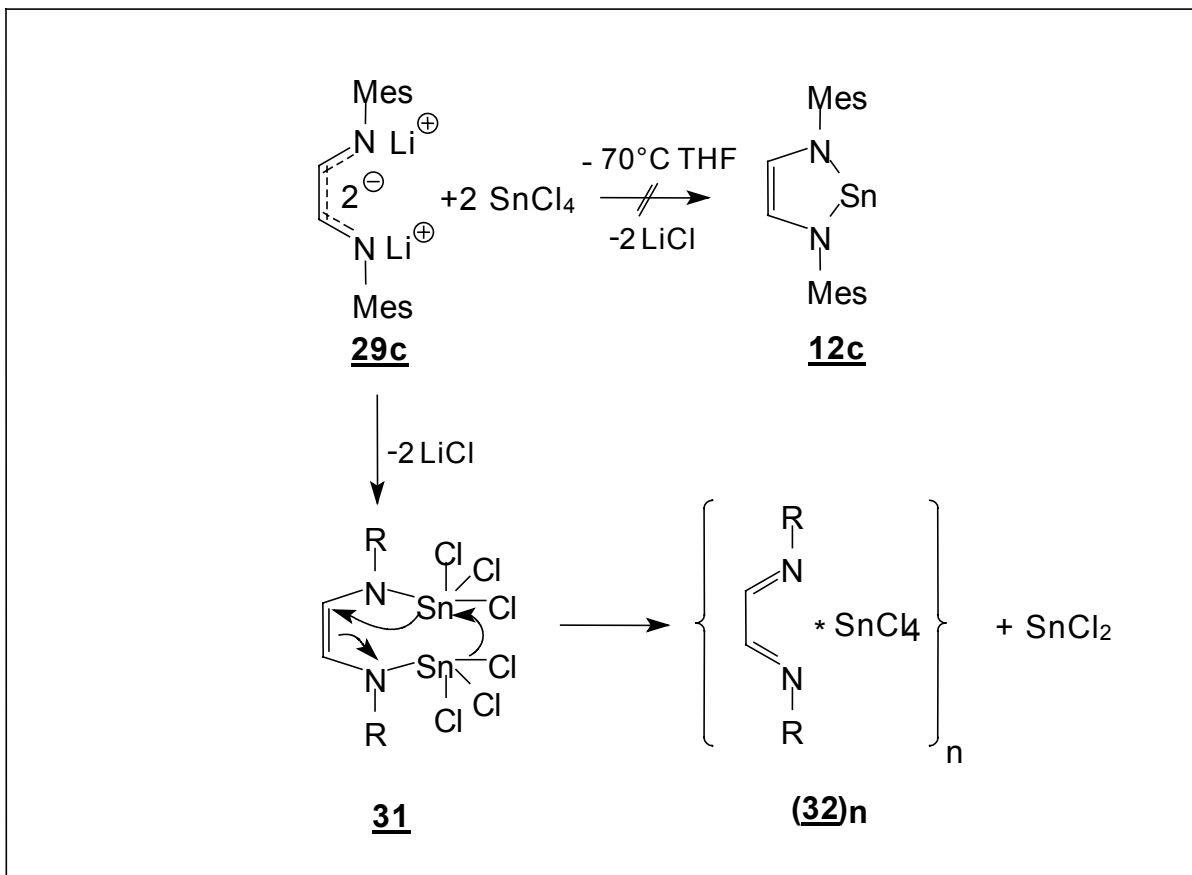
Abb.19: Verbindung **30**

Die Ähnlichkeit der  $^{119}\text{Sn}$ -Verschiebung des sechsfach koordinierten  $\text{Sn}^{\text{I}}$ -Atoms in **30** mit der  $^{119}\text{Sn}$ -Verschiebung des unbekanntes Produktes deutet an, daß es sich hierbei um ein Addukt aus Zinn(IV)chlorid und Diazabutadien handeln könnte. Die Elementaranalyse ist mit einer solchen Zusammensetzung des Produktes vereinbar.

Monomere Diazabutadien-Komplexe mit Salzen wie  $\text{CuCl}_2^{49}$ ,  $\text{FeCl}_2^{50}$  oder mit Organozinkverbindungen wie  $\text{ZnEt}_2^{51}$  sind bekannt. Sie zeichnen sich durch intensive Farbigkeit aus, die durch charge-transfer-Übergänge erklärt werden kann<sup>48,49</sup>. Ob es sich allerdings bei dem isolierten Produkt  $(\mathbf{32})_n$  um einen monomeren ( $n = 1$ ) oder polymeren ( $n > 1$ ) Komplex (Abb. 20) handelt, konnte spektroskopisch nicht geklärt werden. Eine polymere, unregelmäßige und nicht kristalline Struktur der Substanz wäre sicherlich mit der großen Halbwertsbreite (2000 Hz) und der geringen Löslichkeit vereinbar. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß dipolare Kopplungen zwischen dem Zinnatom und den benachbarten Chloratomen ebenfalls zu einer Linienverbreiterung führen.<sup>52</sup> Eine abschließende Klärung dieses Sachverhaltes gelang nicht.

Abb.20: Strukturvorschlag für einen polymeren und monomeren Komplex  $(\mathbf{32})_n$ 

Ein eindeutiger Reaktionsmechanismus für die Bildung eines DAB- $\text{SnCl}_4$ -Adduktes läßt sich nicht angeben. Ein möglicher Reaktionsweg wäre die Bildung eines Bistrichlorstannylenamins **31**, welches zu  $(\text{DAB}^*\text{SnCl}_4)_n$  und  $\text{SnCl}_2$  zerfallen könnte (Abb.21).

Abb.21: Vorschlag eines Reaktionsmechanismus zur Bildung der DAB-SnCl<sub>4</sub>-Addukte

### 3.3 Versuche zur Darstellung von 1,3,2-Diazastannolidenen durch Salzeliminierungsreaktionen

#### 3.3.1 Umsetzung von Diazabutadien-Dilithiumsalzen mit Zinn(II)chlorid

Aus Diazabutadien-Dilithiumsalzen und Zinn(II)chlorid wurde versucht die entsprechenden 1,3,2-Diazastannolidene **12** darzustellen. (Abb.22)

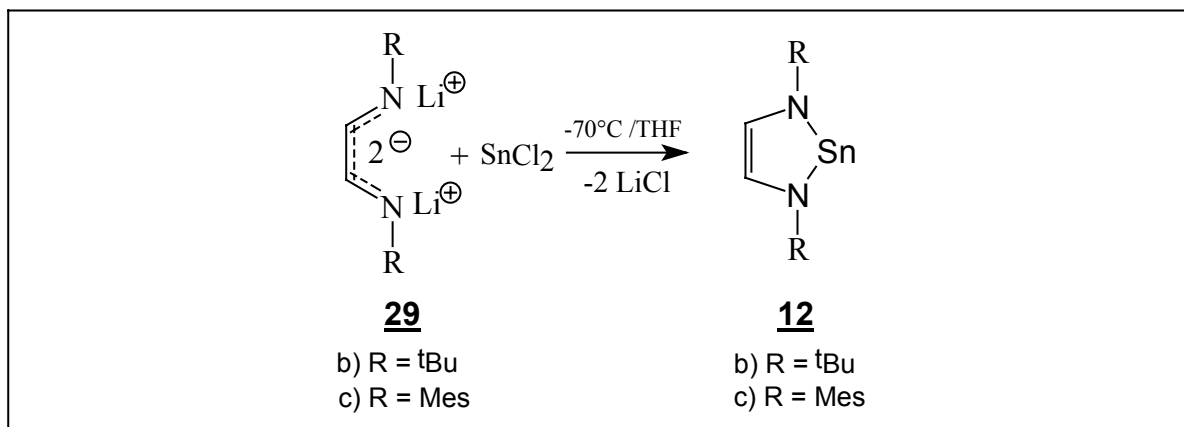


Abb.22: Syntheseversuch von **12** durch Reaktion von Diazabutadien-Dilithiumsalzen **29** mit  $\text{SnCl}_2$

Hierzu wurden zuerst aus den entsprechenden 1,4-Diazabutadienen die Lithiumsalze dargestellt und isoliert<sup>53</sup>, und in einem weiteren Schritt wurde dazu eine Zinn(II)chlorid-THF-Lösung getropft. Die Reaktionen mit **29b** und **29c** führten nicht zum Erfolg, denn wie bei Abschnitt 3.2.1 fiel auch hier sofort ein schwer löslicher Feststoff aus, der spektroskopisch in Lösung nicht untersucht werden konnte. Zudem setzte sich nach einigen Minuten ein feiner metallischer Niederschlag ab, der als elementares Zinn identifiziert wurde.

Eine Reduzierung der Reaktionstemperatur auf  $-70^{\circ}\text{C}$  blieb ebenso erfolglos. Es wurde zwar keine Ausfällung von elementarem Zinn beobachtet, aber auch die Salzeliminierungsreaktion blieb aus. Bei langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur bildete sich wieder amorpher, schwer löslicher Feststoff sowie metallisches Zinn. Lösliche Produkte wie z.B. die Zielprodukte **12b** und **12c**, konnten nicht nachgewiesen werden. Da auch Variation von Solventien, Stöchiometrie und Temperatur nicht zu positiven Ergebnissen führte, wurden die Versuche eingestellt.

Um die schwer löslichen Niederschläge (R = <sup>t</sup>Bu) zu charakterisieren, wurden ein <sup>13</sup>C- und <sup>119</sup>Sn-CP/MAS NMR-Spektrum aufgenommen. (Abb.23) Parallel dazu wurde versucht die Zusammensetzung des Feststoffes durch eine Elementaranalyse aufzuklären.

Das <sup>13</sup>C-CP/MAS NMR-Spektrum zeigt, wie unter Abschnitt 3.2.2 beschrieben, Signale, die einem koordinierten 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diazabutadien zuzuordnen sind. Im <sup>119</sup>Sn-CP/MAS-NMR-Spektrum ist ein breites Signal mit einer chemischen <sup>119</sup>Sn-Verschiebung von  $-591$  ppm zu sehen.

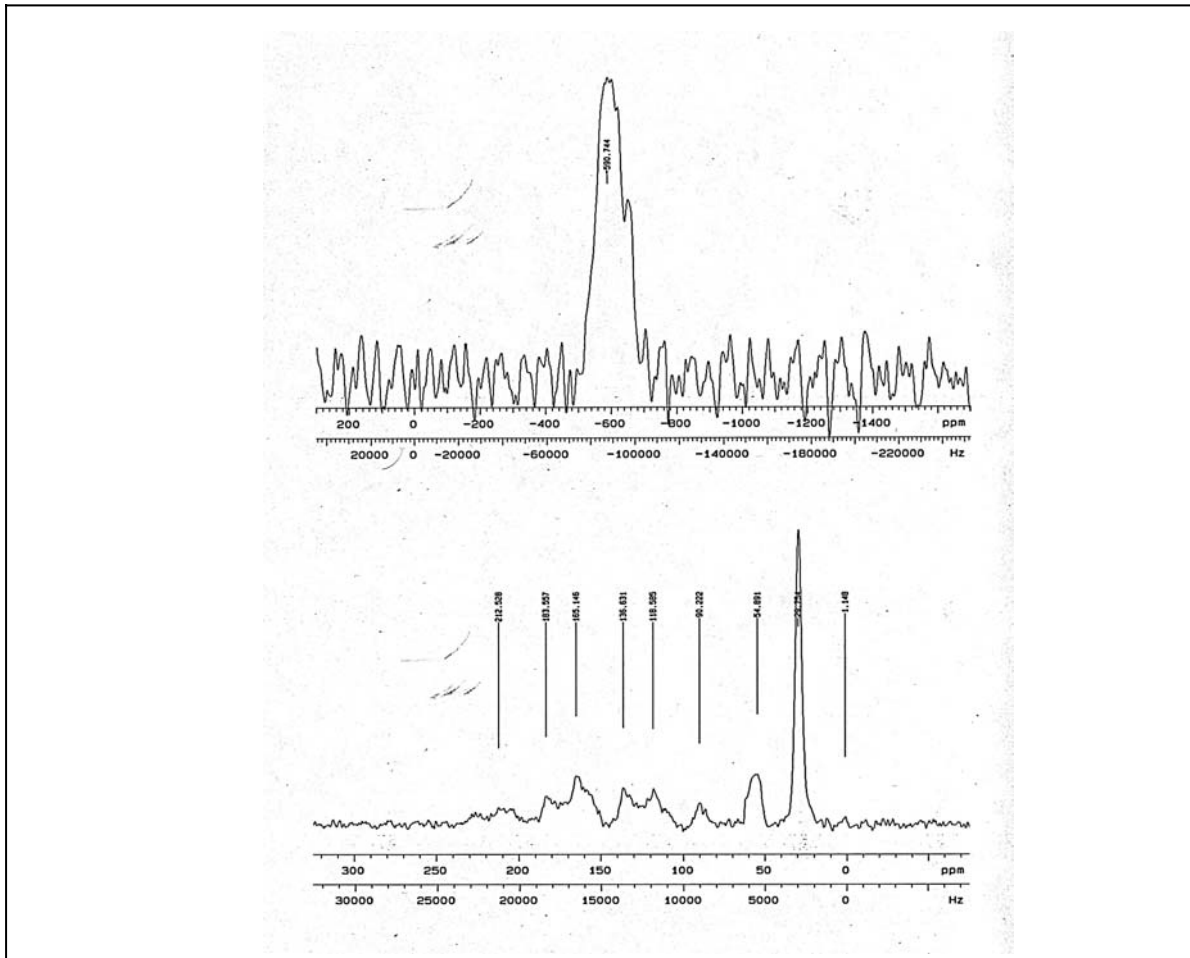


Abb.23:  $^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-NMR- und  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum

Die größere Abschirmung des Zinnatoms deutet wie in Abschnitt 3.2.2 auf eine Koordinationszahl von sechs hin.

Die Elementaranalyse ist mit dem Vorliegen eines Stoffes der Zusammensetzung  $\text{DAB} \cdot \text{SnCl}_2$  vereinbar, der zusätzlich mit elementarem Zinn verunreinigt ist, welches offenbar gleichzeitig mit dem Feststoff ausgefallen ist. Die äußerst geringe Löslichkeit des Produktes, legt das Vorhandensein einer polymeren Struktur nahe (Abb.24).

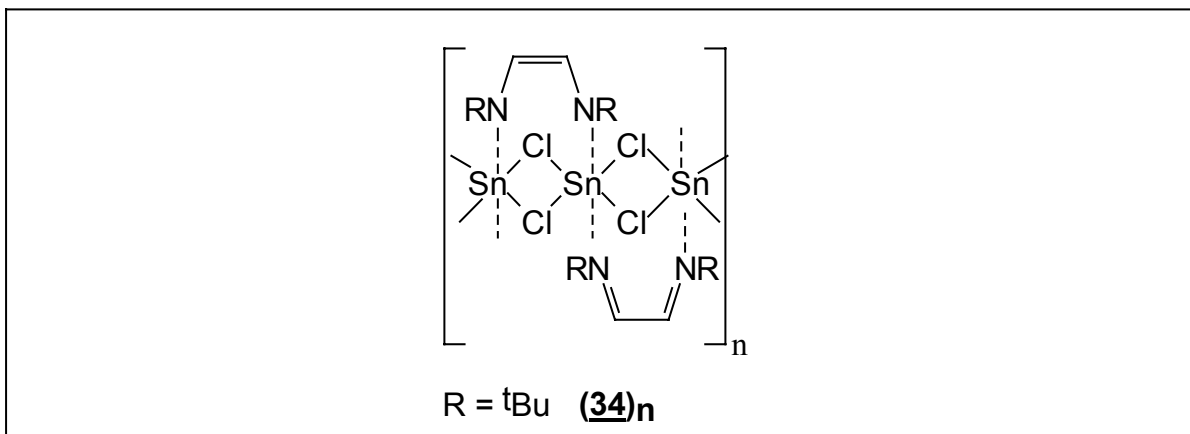


Abb.24: vorgeschlagene Polymerstruktur des Diazabutadien- $\text{SnCl}_2$ -Adduktes

Die Ursache für die Bildung von elementarem Zinn wäre zum einen durch direkte Reduktion von Zinn(II)chlorid durch das Lithiumsalz zu erklären, wobei das gebildete DAB mit überschüssigem Zinn(II)chlorid unter Bildung des Adduktes  $(34)_n$  weiterreagiert. Alternativ hierzu könnte durch Salzelimination ein Bischlorstannylidenamin als Zwischenprodukt gebildet worden sein, welches zu Diazabutadien, Zinn(0) und Zinn(II)chlorid zerfällt (Abb.25).

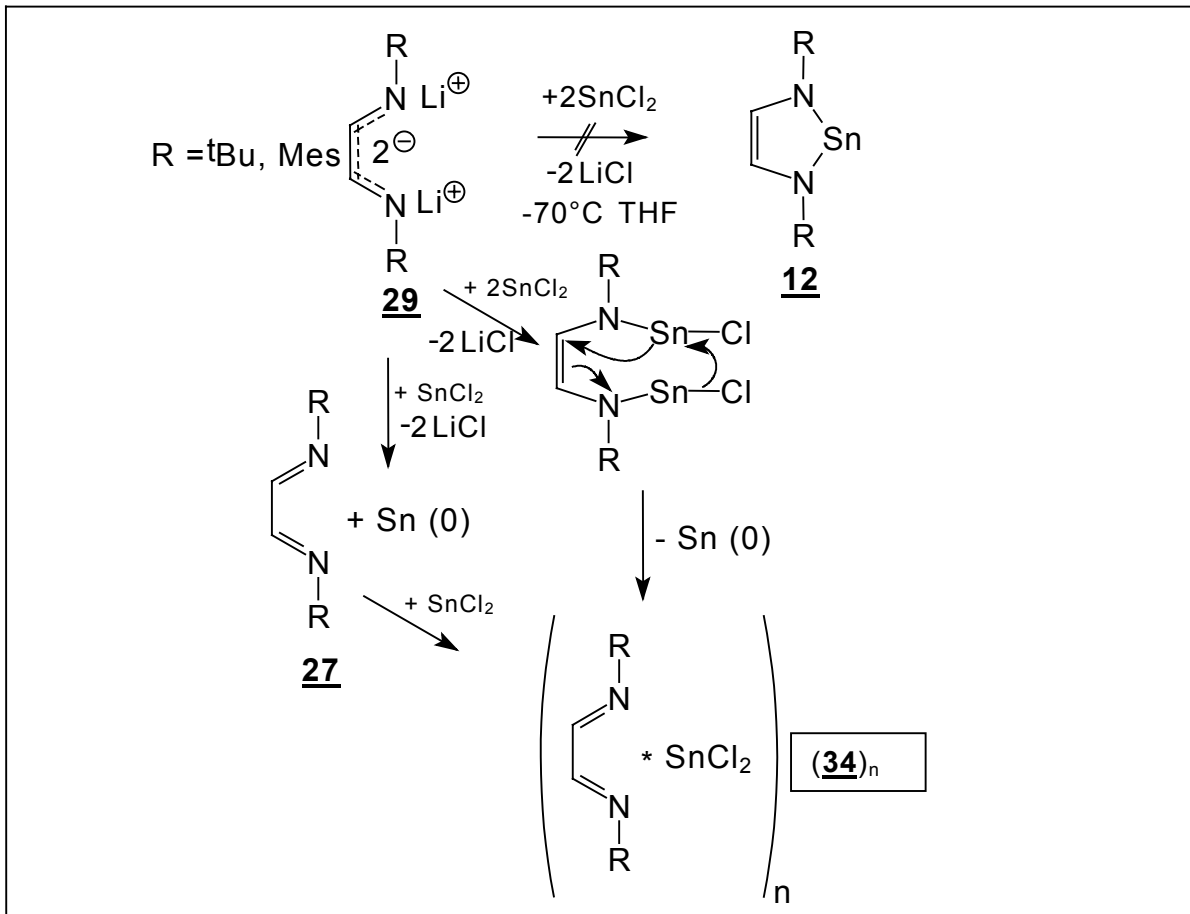


Abb.25: Syntheseversuch zu **12** und Reaktionsvorschläge zur Bildung der DAB- $\text{SnCl}_2$ -Addukte

### 3.3.2 Umsetzung von Diazabutadien-Dilithiumsalzen mit Zinn(II)triflat

Bedingt durch die negativen Ergebnisse der bisherigen Reaktionen des Diazabutadien-Dilithiumsalzes mit Zinn(II)chlorid, wurde die Abgangsgruppe Chlorid durch Triflat ersetzt, um einerseits die Bildung von elementarem Zinn zu verhindern und andererseits die Substitution durch Wahl einer nach dem HSAB-Prinzip<sup>54,55,56</sup> härteren Abgangsgruppe zu erleichtern. Alle Reaktionsversuche wurden bei tiefen Temperaturen durchgeführt. (Abb.26)

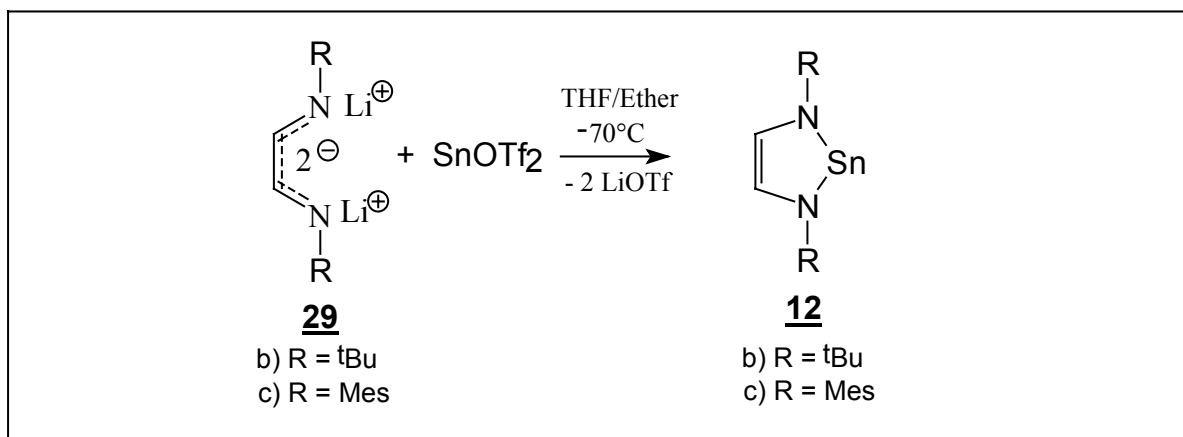


Abb.26: Syntheseversuch von **12** durch Reaktion von Diazabutadien-Dilithiumsalzen **29** mit SnOTf<sub>2</sub>

Es konnten auch hier keine eindeutigen Ergebnisse erzielt werden. Bei Zugabe einer Lösung der Diazabutadien-Dilithiumsalze in THF/Ether zu einer Ethersuspension von Zinn(II)bistrifluormethansulfonat wurde keine Reduktion der Zinnverbindung zu metallischem Zinn beobachtet. Bei Einsatz von **29c** wurde ein grüner Feststoff isoliert, der mittels <sup>1</sup>H- und <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektroskopie weiter untersucht wurde. Es stellte sich heraus, daß dieser Feststoff ein Gemisch unbekannter Produkte enthielt. Zinnhaltige Verbindungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Bei der Reaktion von **29b** konnte eine in THF lösliche rot-schwarze Substanz isoliert werden, deren <sup>1</sup>H-Spektrum ergab, daß ebenfalls kein einheitliches Produkt vorlag. Außer Diazabutadien **27b** konnten keine weiteren Produkte identifiziert werden. Weitere Reaktionsversuche wurden nicht vorgenommen

### 3.4 Versuche zur Darstellung von 1,3,2-Diazastannolidenen durch Transaminierungsreaktionen

#### 3.4.1 Synthese von 1-*tert*-Butylimino-2-*tert*-butylamino-butan und Umsetzung mit Zinn(II)bis[bis(trimethylsilyl)]amid

$\alpha$ -Aminoaldimine wie **35** (Abb.27) können geeignete Edukte zur Darstellung von 1,3,2-Diazastannolidenen über Transaminierungsreaktionen sein, wenn die nach dem ersten Transaminierungsschritt gebildete Zwischenstufe tautomerisieren und so den zweiten Transaminierungsschritt eingehen kann. Abb.15 in Abschnitt 3.1 macht deutlich, daß die Größe des Restes R<sup>2</sup> einen Einfluß auf die Lage des Tautomeriegleichgewichtes und auf die Ringbildung haben könnte, denn der Rest R<sup>2</sup> wird dabei in die Molekülebene gedrückt, und es kann zu einer energetisch ungünstigen sterischen Abstoßung der Reste R<sup>2</sup> und R<sup>1</sup> kommen. Um diesen ungünstigen Einfluß zu minimieren, sollte der gewählte Rest R<sup>2</sup> so wenig sterisch anspruchsvoll wie möglich sein. Ein geeignetes Edukt schien daher die bekannte Verbindung **35** zu sein (Abb.27). Noch geeigneter wäre das sterisch noch weniger gehinderte  $\alpha$ -Aminoaldimin **36** (Abb.27), das aber bislang noch unbekannt ist, und zu dessen Darstellung eine geeignete Syntheseroute entwickelt werden muß.

1-*tert*-Butylimino-2-*tert*-butylamino-butan **35** kann nach Literaturangaben ausgehend von 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diazabutadien **27b** in einer zweistufigen Eintopf-synthese dargestellt werden. (Abb.27)

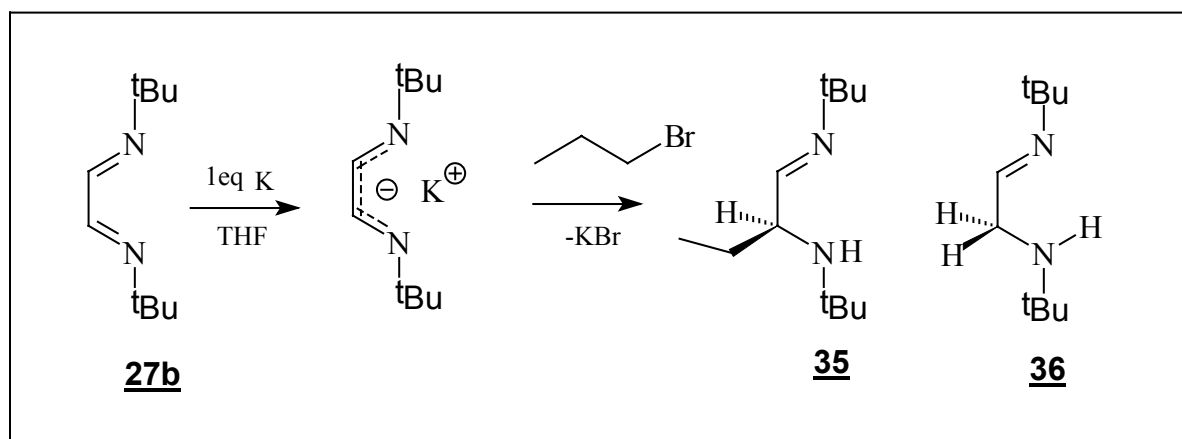


Abb.27: Synthese von **35** durch Umsetzung von **27b** mit Kalium und Abfangen des Zwischenproduktes mit Ethylbromid

Obwohl die Reaktion nach Literaturangaben unproblematisch verläuft, wurde bei allen Versuchen im Reaktionsrückstand stets eine größere Menge von 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diazabutadien **27b** nachgewiesen. Eine Trennung von dem Reaktionsprodukt **35** durch Destillation war sehr aufwendig und gelang nur unvollständig.

Insgesamt blieb die Ausbeute (11.4 %) weit unter der angegebenen Literaturausbeute<sup>64</sup> von 57%, und es wurde ein Produkt erhalten, daß neben 80% an **35** noch etwa 15 % an Verunreinigung durch 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diazabutadien **27b** sowie geringe Mengen an unbekanntem Nebenprodukten enthielt. Das Rohprodukt wurde dennoch für die anschließende Transaminierungsreaktion mit Zinn(II)bis[bis(trimethylsilyl)]amid **6** eingesetzt. (Abb.28)

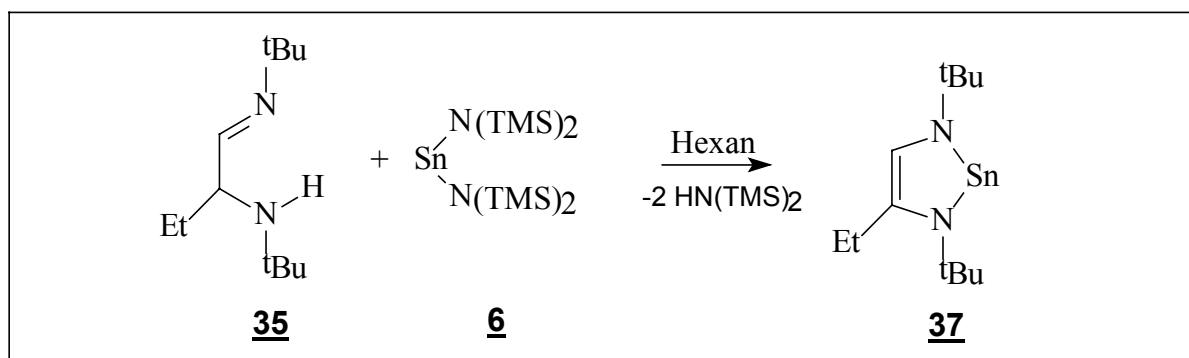


Abb.28: Umsetzung von **35** mit **6** durch eine Transaminierungsreaktion

Die Reaktion über eine Stunde bei Raumtemperatur führte zu einer Rotfärbung der Reaktionslösung. Das Reaktionsprodukt, ein roter pastöser Feststoff, wurde NMR-spektroskopisch untersucht und als Produktgemisch identifiziert. Es lassen sich drei Kreuzsignale im (<sup>1</sup>H, <sup>119</sup>Sn) 2D-HMQC-Spektrum mit jeweils unterschiedlicher <sup>119</sup>Sn-Verschiebung erkennen, (Abb.29 und Tab.4), die drei verschiedenen Produkten zugeordnet werden können.

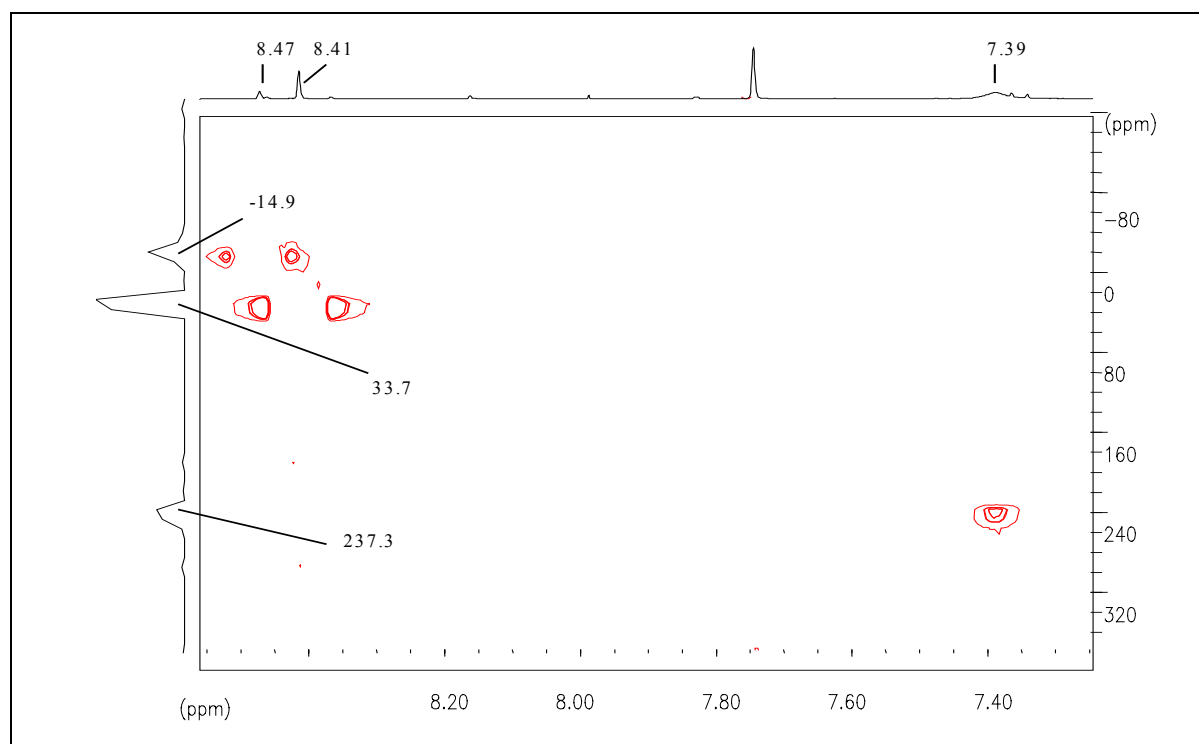


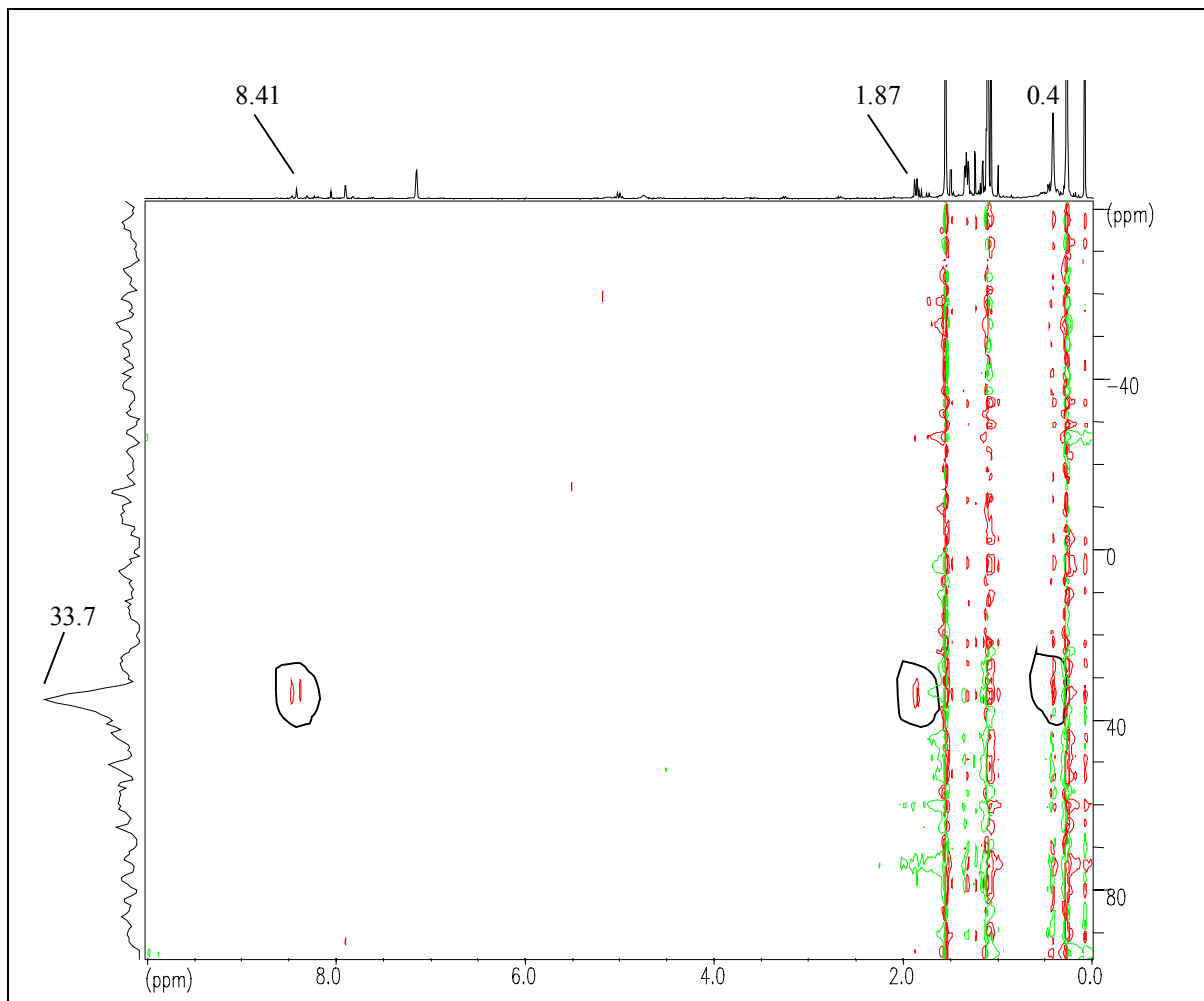
Abb.24: (<sup>1</sup>H, <sup>119</sup>Sn) 2D-HMQC-Spektrum der Umsetzung **35** mit **6**.

	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{119}\text{Sn}$	Kopplungskonstanten [Hz]
1. Kreuzsignal	8.47 (s)	-14.9	$J(\text{H}, {}^{117/119}\text{Sn}) = 26$
2. Kreuzsignal	8.41 (s)	33.7	$J(\text{H}, {}^{117/119}\text{Sn}) = 28$
3. Kreuzsignal	7.39 (s)	237.3	

Tab.4 NMR-Daten der 2D-Inverskorrelation

Durch Integration geeigneter Signale im  $^1\text{H}$ -Spektrum konnte die Verbindung mit  $\delta^{119}\text{Sn} = 237.3$  als Hauptprodukt identifiziert werden. Versuche das Hauptprodukt durch Sublimation zu isolieren. Diese Versuche scheiterten jedoch vermutlich an der Instabilität der Verbindung.  $^1\text{H}$ -spektroskopische Untersuchung des Reaktionsrückstandes zeigt, daß ein Nebenprodukt mit  $\delta^{119}\text{Sn} = 33.3$  im Rückstand angereichert werden konnte.

Weitere Strukturaufklärung des Nebenproduktes wurde anhand von 1D- und 2D-Spektren vorgenommen. Analyse eines ( $^1\text{H}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) 2D-HMQC-Spektrums (Abb.30) ergab, daß das Produkt ein ( $\text{CH}_3\text{-CH=}$ )-Fragment mit  $\delta^1\text{H} = 1,87$  und ein ( $\text{SnNTMS}_2$ )-Fragment mit  $\delta^1\text{H} = 1,87$  enthält. (Tab.5)

Abb.30: ( $^1\text{H}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) 2D-HMQC-Spektrum des im Rückstand der Sublimation angereicherten Nebenproduktes

	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{119}\text{Sn}$	Kopplungskonstanten [Hz]
1. Kreuzsignal	8.41 (s)	33.7	${}^3\text{J}(\text{H}, {}^{117/119}\text{Sn}) = 28$
2. Kreuzsignal	1,87 (d)	33.7	${}^5\text{J}(\text{H}, {}^{117/119}\text{Sn}) = 9.9, {}^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.8$
3. Kreuzsignal	0.41 (s)	33.7	

Tab.5 NMR-Daten ( ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{119}\text{Sn}$ ) 2D-HMQC-Spektrum Abb. 30

Durch Analyse eines  ${}^1\text{H}$ -Spektrums wurden der Zinnverbindung noch ein (=CH)-Fragment bei 5.0 ppm und zwei  ${}^t\text{Bu}$ -Gruppen bei 1.07 und 1.11 ppm zugeordnet. Aus den  ${}^{119}\text{Sn}$ - und  ${}^1\text{H}$ -NMR-Daten wurde ein Konstitutionsvorschlag **38** gemacht. (Abb.31) Ob es sich bei Verb. **E/Z-38** um das E- oder Z-Isomer handelt konnte nicht geklärt werden.

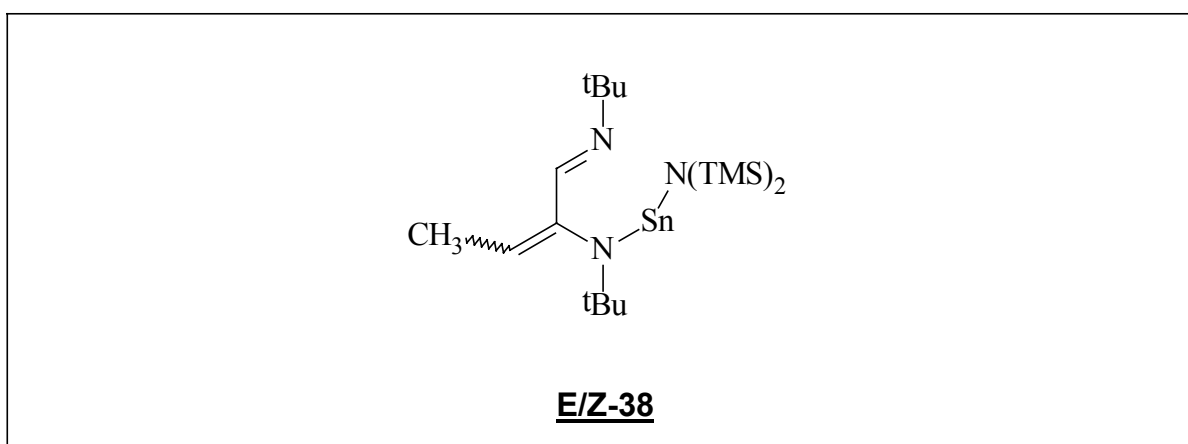


Abb.31: Konstitutionsvorschlag des Nebenproduktes aus der Transaminierungsreaktion

Weitere vergleichende NMR-Analyse der Spektren der Reaktionsmischung legt nahe, daß die Verbindung mit  $\delta^{119}\text{Sn} = -14.7$  wahrscheinlich das andere Stereoisomer ist.

Eine uneinheitliche Reaktion und Schwierigkeiten das Hauptprodukt ( $\delta^{119}\text{Sn} = 237.3$ ) unzersetzt zu isolieren, verhinderten zunächst dessen Konstitutionsaufklärung. (s. Abschnitt **3.4.3**) Die  ${}^{119}\text{Sn}$ -Verschiebung kommt durchaus in den Bereich, in dem sich die  ${}^{119}\text{Sn}$ -Verschiebung der benzenellierten Stannylens **11** (269.03 ppm)<sup>10</sup> befindet. Dennoch konnte das gemessene  ${}^1\text{H}$  Spektrum nicht mit dem erwarteten 1,3,2-Diazastannoliden **37** in Einklang gebracht werden, da der Verbindung nur ein *tert*-Butyl-Signal mit  $\delta^1\text{H} = 1.4$  zugeordnet werden konnte und die zu **37** gehörende Ethylgruppe nicht gefunden wurde.

### Versuche zur Darstellung von 1-*tert*-Butylimino-2-*tert*-butylamino-ethan

Um die Transaminierungsreaktion auf sterisch weniger gehinderte 1,3,2-Diazastannolidene zu übertragen, wurde versucht, 1-*tert*-Butylimino-2-*tert*-butylamino-ethan **36b** durch Protonierung des Diazabutadien-Dilithiumsalzes **29b** mit Trimethylaminhydrochlorid darzustellen. (Abb.32)

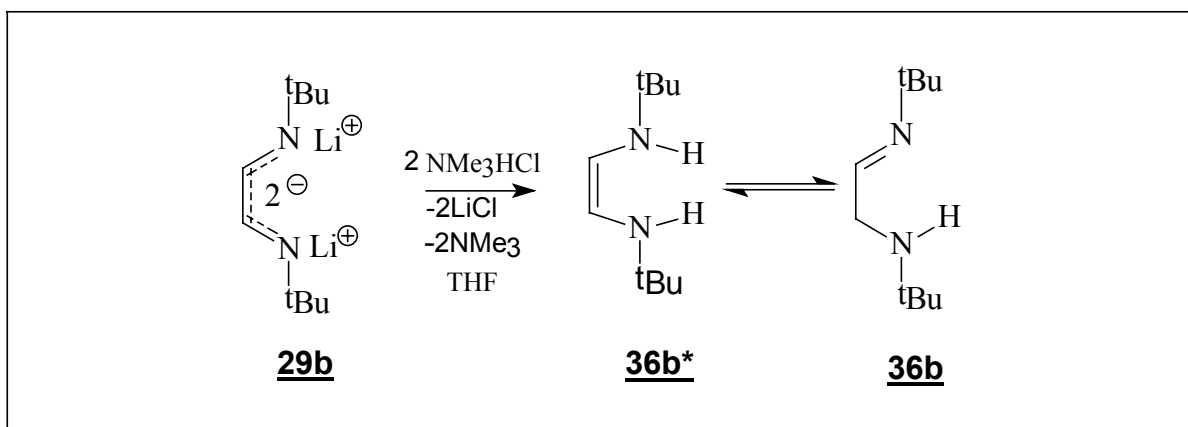
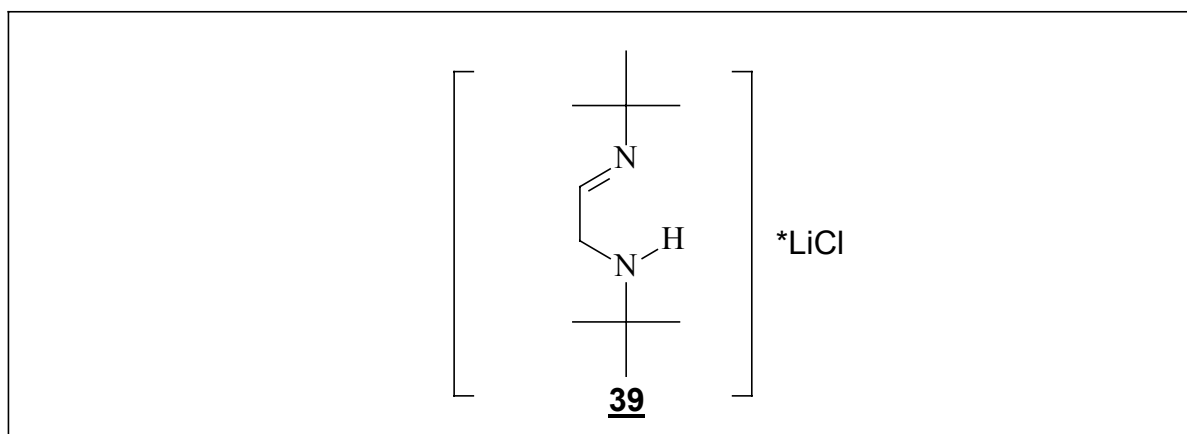


Abb.32: Neuer Syntheseweg zu **36b**

Die Umsetzung **29b** mit Trimethylaminhydrochlorid ergab als Hauptprodukt einen weißen Feststoff, der durch Filtration isoliert wurde. Ein gelbes Öl entstand dabei als Nebenprodukt. Beide Substanzen wurden durch NMR-Spektroskopie untersucht.

Die NMR-spektroskopischen Daten des weißen Feststoffes deuteten auf eine Konstitution **36b** hin (s. Tab.6). Eine zu **36b** tautomere Verbindung **36b**<sup>\*</sup> konnte nicht nachgewiesen werden. Der isolierte Feststoff wurde außerdem GC-MS-analytisch untersucht. Dabei konnte man zwei Substanzen mit den Molmassen  $[M^+/e] = 194$  und  $[M^+/e] = 218$  detektieren, die zunächst nicht identifizierbar waren. Erst nach mehreren Anläufen wurde eine Komponente mit der Molmasse  $[M^+/e] = 170$  gefunden. Ein aussagekräftiges IR-Spektrum wurde aufgrund der extrem hohen hygroskopischen Eigenschaften dieser Verbindung noch nicht erhalten.

Durch Spektralanalyse des erhaltenen Feststoffes, ließ sich neben dem organischen Bestandteil **36b** auch Lithium nachweisen. Eine anschließende Elementaranalyse ergab, daß der untersuchte Feststoff Lithium und **36b** in einem Verhältnis von 1 : 1 enthält. Es wurde daher vermutet, daß es sich bei dem Hauptprodukt um einen 1:1 Komplex von **36b** mit LiCl handelt. (Verb **39** Abb.33)

Abb.33 Verb.**39** als vermuteter Li-Komplex

Allerdings muß dieses noch durch eine quantitative Chloridanalyse bewiesen werden. Die Struktur von **39** konnte noch nicht durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden, da keine Einkristalle erhalten wurden. Da aber von **29b** bekannt ist, daß es im kristallinen Zustand als Dimer vorliegt<sup>46</sup>, kann auch für **39** ein oligomeres Aggregat vermutet werden.

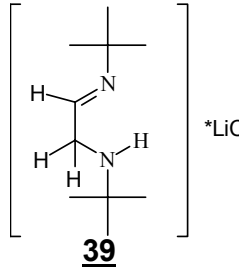
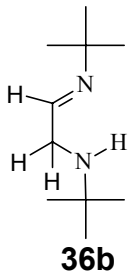
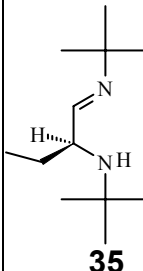
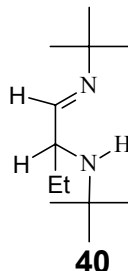
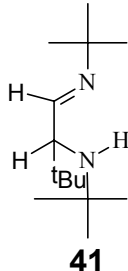
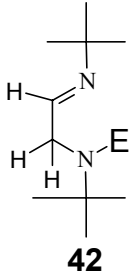
Das als Nebenprodukt der Reaktion erhaltene gelbe Öl, wurde NMR-spektroskopisch als uneinheitliches Produktgemisch identifiziert, in dem sich auch Signale eines  $\alpha$ -Aminoaldimines nachweisen ließen. Durch Destillation des Öls gelang die Isolierung einer schwach gelblichen Flüssigkeit, die durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie untersucht wurde. Durch die NMR-Spektren konnten zwei Komponenten in der Flüssigkeit nachgewiesen werden. In Verbindung mit den IR-Daten konnte eine Komponente als lithiumchloridfreies 1-*tert*-Butylimino-2-*tert*-butylamino-ethan **36b** identifiziert werden. (s. Tab.6)

Die zweite Verbindung zeigt im  $^1\text{H}$ -Spektrum ein Singulett mit  $\delta^1\text{H} = 5.15$  und ein  $^t\text{Bu}$ -Signal mit  $\delta^1\text{H} = 1.06$

Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum läßt sich dieser Substanz ein Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 112.9$  zuordnen. Die NMR-Daten sind mit einer Konstitution gemäß **36b**\* vereinbar. Bei Annahme der Richtigkeit dieses Konstitutionsvorschlages würde Integration der Signale im  $^1\text{H}$ -Spektrum ein Tautomeren-Verhältnis **36b** : **36b**\* von 2.4 : 1 ergeben.

Eine weitere Untersuchung z.B. durch Tieftemperatur-NMR-Messungen wurde nicht durchgeführt. Daher konnte die Existenz des Tautomers **36b**\* nicht zweifelsfrei bewiesen werden.

Die vorgestellten Daten von Verbindung **36b** und **39** zeigt große Ähnlichkeit mit den Daten der bekannten Verbindungen **40**, **41** und **42**. (Tab.6 Auffällig sind nur die  $^3\text{J}_{\text{CH,CH}}$ -Kopplungskonstanten von **36b** und **39**, die im Vergleich zu den  $^3\text{J}_{\text{CH,CH}}$ -Kopplungskonstanten von **40** und **41** als etwas zu klein erscheinen.

Literatur		[57] [58]	[59]	[57] [58]	[60]
 <b>39</b>	 <b>36b</b>	 <b>35</b>	 <b>40</b>	 <b>41</b>	 <b>42</b>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>					
	$\delta^1\text{H}$ (CDCl <sub>3</sub> )	$\delta^1\text{H}$ (CDCl <sub>3</sub> )	$\delta^1\text{H}$ (CDCl <sub>3</sub> )	$\delta^1\text{H}$ (CDCl <sub>3</sub> )	$\delta^1\text{H}$ (CDCl <sub>3</sub> )
<sup>t</sup> Bu	1.11 (s), 1.17 (s)	1.04 (s), 1.09 (s)	0.99 (s), 1.18 (s)	1.2 (s)	1.04 (s), 1.18 (s)
<i>CH</i> (R)-N	3.36 (dd) J = 3.6 Hz J <sub>N,H</sub> = 7.3 Hz	3.28 (d) J = 3.9 Hz	3.23 J = 5.6 Hz	2.9 (dd) J = 6.0 Hz J = 9.0 Hz	3.07 (d) J = 5.5 Hz
N= <i>CH</i>	7.67 (t) J = 3.6 Hz	7.61 (t) J = 3.9 Hz	7.41 (d)	7.7 (d) J = 6.0 Hz	7.53 (t)
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>					
	$\delta^{13}\text{C}$ (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	$\delta^{13}\text{C}$ (CDCl <sub>3</sub> )		$\delta^{13}\text{C}$ (CDCl <sub>3</sub> )	$\delta^{13}\text{C}$ (CDCl <sub>3</sub> )
<u>CH</u> <sub>3</sub>	28.9, 29.8	29.1, 29.6		29.5, 30.3	27.3, 29.3
q.- <u>C</u>	51.0, 57.5	50.5, 56.7		50.8, 56.5	
<u>CH</u> (R)-N	46.7	47.9		62.0	54.9
<u>C</u> =N	159.3	157.9		163.5	161.6
<b>IR</b>					
		IR(Film)	IR(Film)	IR(Film)	IR(Film)
		cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
$\nu_{\text{NH}}$		3311	3290	3305	3295
$\nu_{\text{CH}}$		2967	2960		
$\nu_{\text{CH}}$		2891	2900		
$\nu_{\text{CH}}$		2858	2865		
$\nu_{\text{N=H}}$		1670	1660	1665	1665

Tab.6 Spektroskopische Daten der  $\alpha$ -Aminoaldimine **39**, **36b**, **35**, **40**, **41** und **42**

Der Rückstand, der bei der Destillation des gelben Öls verblieb, wurde ebenfalls durch NMR-Spektroskopie untersucht. Es zeigte sich, daß ein Produktgemisch aus Diazabutadien **27b** und zwei weiteren Nebenprodukten vorlag, die durch 2D-( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ )-korrelierte NMR-Spektren als Pyrrole **43** und **44** (Abb.34) identifiziert werden konnten. Die NMR-Daten sind in Tab.7 und Tab.8 aufgeführt.

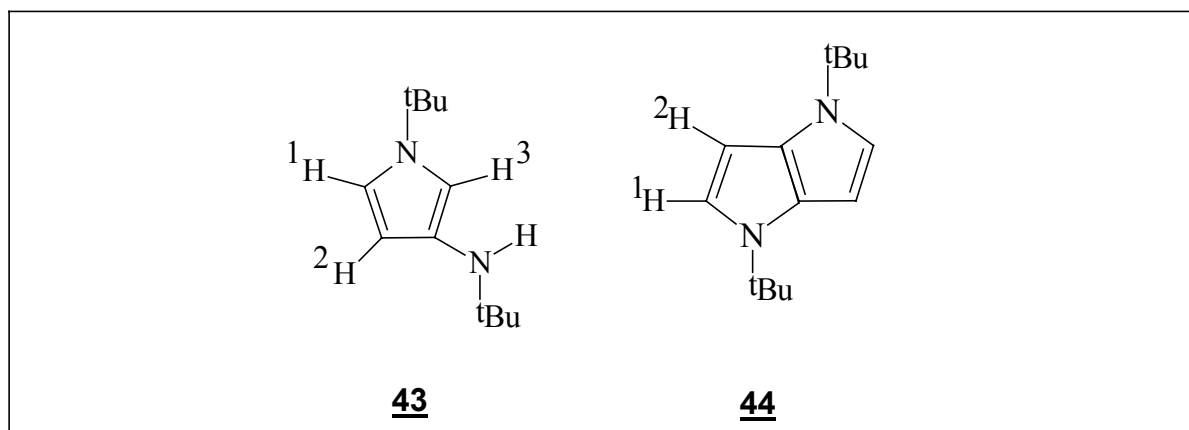


Abb.34: Strukturvorschlag der Nebenprodukte aus Reaktion in Abb.32

Protonen	Multiplizität	Kopplungskonstanten <sup>61</sup> [Hz]	koppelnde quart. und CH-Atome $\delta^{13}\text{C}$
$\delta^1\text{H}$			$\delta^{13}\text{C}$
(H-1) 6.52	dd	$^3J_{\text{H,H}} = 2.9, ^4J_{\text{H,H}} = 2.5$	115.6 ( <u>CH</u> )
(H-2) 6.00	dd	$^3J_{\text{H,H}} = 2.9, ^4J_{\text{H,H}} = 1.8$	106.8 ( <u>CH</u> )
(H-3) 6.39	dd	$^4J_{\text{H,H}} = 2.5, ^4J_{\text{H,H}} = 1.8$	111.1 ( <u>CH</u> )
( <sup>t</sup> Bu) 1.13	s		51.8 ( <b>q.</b> ), 30.5 ( <u>CH<sub>3</sub></u> )
( <sup>t</sup> Bu) 1.19	s		54.1 ( <b>q.</b> ), 30.6 ( <u>CH<sub>3</sub></u> ), 129.0 ( <b>q.</b> )

Tab.7 NMR-Daten von **43** in  $\text{C}_6\text{D}_6$

Protonen	Multiplizität	Kopplungskonstanten <sup>61</sup> [Hz]	koppelnde quart. und CH-Atome $\delta^{13}\text{C}$
$\delta^1\text{H}$			$\delta^{13}\text{C}$
(H-1) 6.16	AA'XX'	$ ^3J_{\text{H,H}} \ ^4J_{\text{H,H}}  = 2.9$	92.1 ( <u>CH</u> )
(H-2) 6.74	AA'XX'	$ ^3J_{\text{H,H}} \ ^4J_{\text{H,H}}  = 2.9$	119.2 ( <u>CH</u> )
( <sup>t</sup> Bu) 1.36	s		55.0 ( <b>q.</b> ), 29.9 ( <u>CH<sub>3</sub></u> ), 128.3 ( <b>q.</b> )

Tab.8 NMR-Daten von **44** in  $\text{C}_6\text{D}_6$

Eine Literaturrecherche ergab, daß beide Verbindungen **43** und **44** bekannt waren und erstmals von *tom Dieck et. al.*<sup>62</sup> als Produkte der Alkoholyse eines 1,3-diaza-2-sila-cyclopentens beschrieben wurden. Die Reaktion ist in Abb.35 aufgeführt.

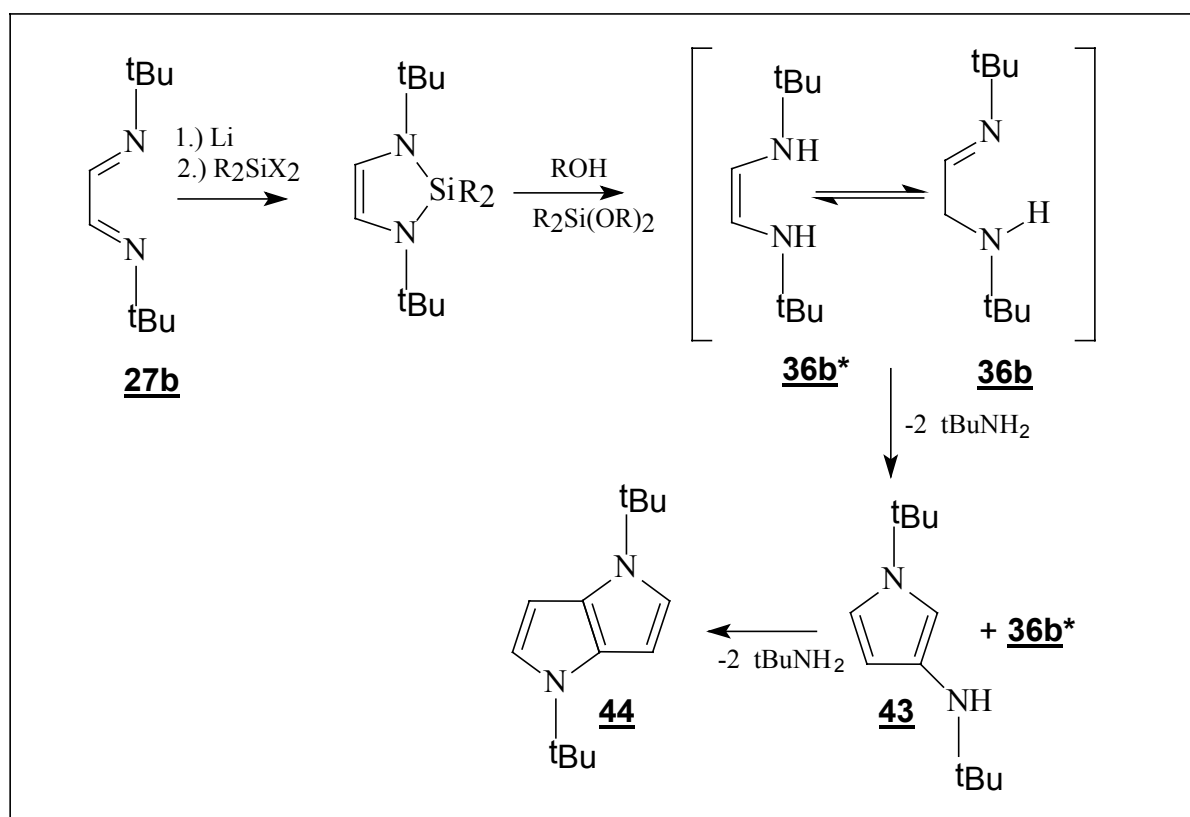


Abb.35: Alkoholyse eines 1,3-diaza-2-sila-cyclopentens

Die Entstehung von **43** wurde über eine Aza-analoge Aldolreaktion zwischen **36b** und seinem Tautomer **36b\***, die als primäre Hydrolyseprodukte postuliert wurden, erklärt.

Die Bildung von **40** erfolgt durch eine weitere analoge Aldolreaktion zwischen **36b\*** und **43**

Die NMR-Daten aus der Literatur stimmen mit den eigenen Daten gut überein und bestätigen damit die Konstitutionsvorschläge in Abb.34.

Die von *tom Dieck* publizierten Ergebnisse deuten außerdem darauf hin, daß die bei der Protonierung von **29b** beobachteten Nebenprodukte durch Folgereaktionen des 1-*tert*-Butylimino-2-*tert*-butylamino-ethan-LiCl-Komplexes **39** und des freien 1-*tert*-Butylimino-2-*tert*-butylamino-ethans **36b** entstehen. Diese Vermutung konnte durch NMR-Spektroskopie und massenspektrometrische Untersuchungen belegt werden. Unter Feuchtigkeitseinfluß konnte die Zersetzung von **39** und **36a** zu **43** und **44** direkt beobachtet werden. Massenspektrometrische Untersuchungen einer Probe von **36b**, die ursprünglich kein *tert*-Butylamin enthielt zeigten bei einer Temperatur der Ionenregistrierung von 20 °C das Massenspektrum von *tert*-Butylamin. Bei höherer Temperatur wurden auch die von **43** und **44** herrührenden Peaks bei  $[M^+/e] = 194$  und  $[M^+/e] = 218$  beobachtet.

Um lithiumchloridfreies **36a** gezielt darzustellen, wurde statt des Diazabutadien-Dilithiumsalzes **29b** das analoge Natriumsalz **44b** mit Trimethylaminhydrochlorid umgesetzt. Natriumchlorid sollte im Gegensatz zu Lithiumchlorid eine geringere Löslichkeit und eine geringere Tendenz zu Koordination mit **36a** aufweisen. (Abb.36)

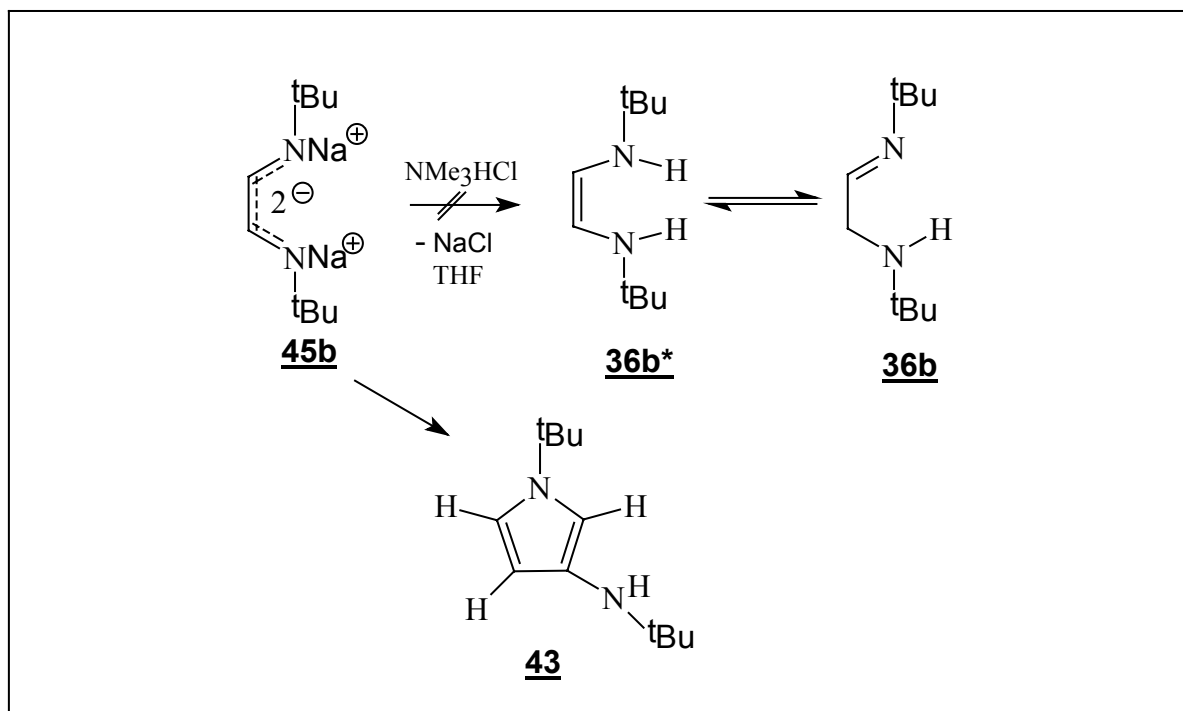


Abb.36: Reaktion des Diazabutadien-Dinatriumsalz **45b** mit Trimethylaminhydrochlorid

Eine Untersuchung der Reaktionsprodukte nach destillativer Aufreinigung zeigte jedoch, daß diese Reaktion fast vollständig zu dem Pyrrol **43** und dem Diazabutadien **27b** führt.

Diese Beobachtung ist wahrscheinlich damit zu erklären, daß Verb. **36b** sehr unbeständig ist und selbst beim Destillationsprozeß unter milden Bedingungen zu den von tom Dieck beschriebenen Kondensationsprodukten abgebaut wird.

Die bei den Versuchen zur Protonierung von **29b** erhaltenen Ergebnisse lassen vermuten, daß das α-Aminoaldimin **36b** durch Bildung eines LiCl-Komplexes entscheidend stabilisiert wird. Da in Lösungen des Komplexes **39** keine Signale auftreten, die einem Komplex des Tautomers **36b\*** zuzuordnen wären, liegt nahe, daß durch die Komplexbildung das Tautomerengleichgewicht  $\text{36b}^* \rightleftharpoons \text{36b}$  auf die rechte Seite verschoben wird. Da hierdurch die beschriebenen Zersetzungsreaktionen zurückgedrängt werden, kann vermutet werden, daß **36b\*** eine entscheidende Zwischenstufe bei der Bildung der Pyrrole **43** und **44** darstellt.

### 3.4.3 Umsetzung des 1-*tert*-Butylimino-2-*tert*-butylamino-ethan-LiCl-Komplexes mit Zinn(II)bis[bis(trimethylsilyl)]amid

Nach der erfolgreichen Synthese des LiCl-Komplexes **39** wurde nun versucht, durch eine Transaminierungsreaktion **12b** darzustellen (Abb.37)

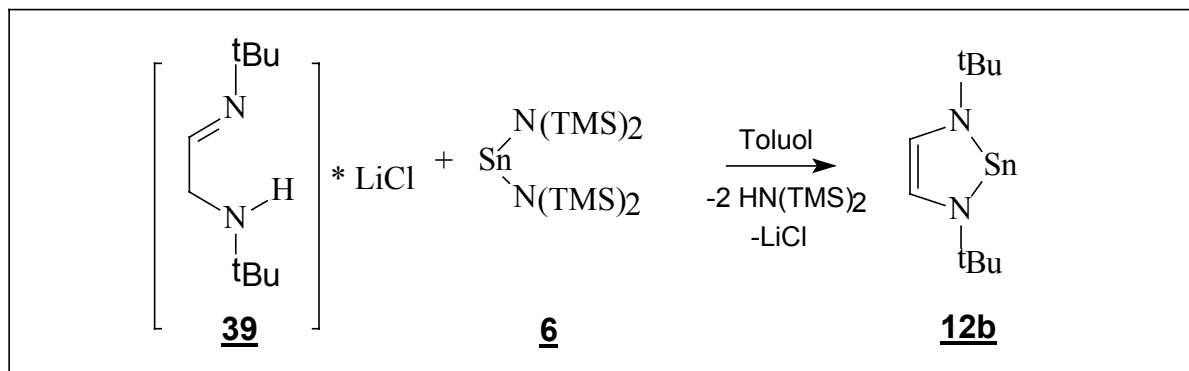


Abb.37: Transaminierungsreaktion zu **12b**

Um Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurde die Transaminierungsreaktion unter NMR-spektroskopischer Kontrolle durchgeführt. Nach 30 Minuten Reaktion bei Raumtemperatur wurden im  $^1\text{H}$ -Spektrum neben den Edukten zwei Signale bei  $^1\text{H} = 7.41$  (Abb.38) und  $\delta^1\text{H} = 1.4$  mit einer relativer Intensität von 1:9 gefunden. Das Signal mit  $\delta^1\text{H} = 1.4$  wurde einer  $^t\text{Bu}$ -Gruppe zugeordnet. Das Signal bei  $\delta^1\text{H} = 7.41$ , welches Zinn-Satelliten trägt ( $J(^{117/119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 8 \text{ Hz}$ ) wurde einem olefinischen Proton zugeordnet und gibt erste Hinweise auf das Auftreten eines Stannylens **12b**. Ein weiteres Signal bei  $\delta^1\text{H} = 0.07$  deutet auf Hexamethyldisilazan hin. Es konnten auch geringe Mengen von 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diazabutadien **27b** identifiziert werden. Die Reaktion war zu diesem Zeitpunkt nur zu etwa 2% abgelaufen. Die Reaktion wurde daher bei  $40^\circ\text{C}$  fortgeführt. Nach 5 min bei  $40^\circ\text{C}$  läuft die Reaktion komplett ab. Das Signal des Eduktes bei  $\delta^1\text{H} = 7.12$  ist nach quantitativer Bildung des Produkts völlig verschwunden. (Abb. 39)

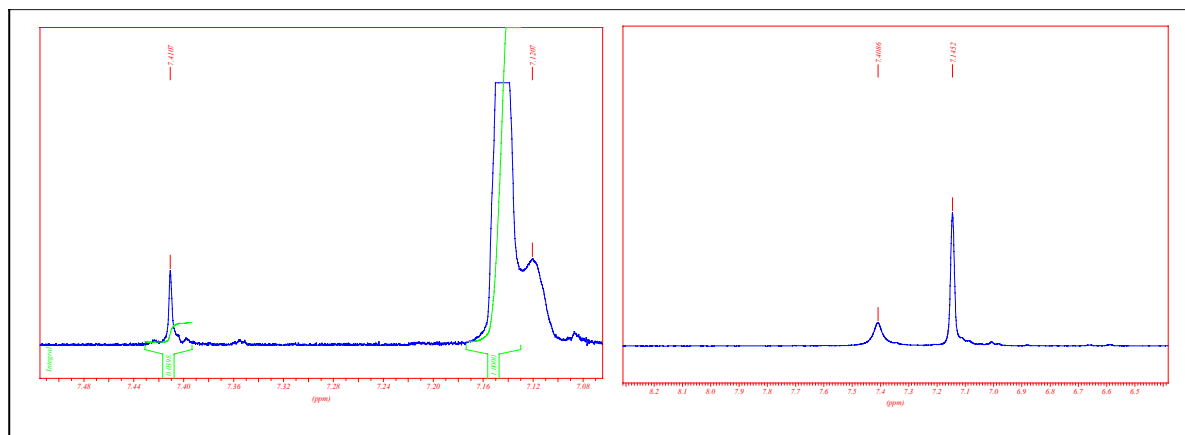


Abb.38

Abb.39

Während der Reaktion wurden Signale eines weiteren Produktes beobachtet, welches nach Beendigung der Reaktion wieder verschwunden war. Es wurde daher vermutet, daß es sich um ein Zwischenprodukt handelt.

Um das Reaktionsprodukt und das Zwischenprodukt näher zu charakterisieren, wurde eine weitere Reaktion von Zinn(II)bis[bis(trimethylsilyl)]amid **6** mit überschüssigem **39** NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach kurzer Reaktionszeit bei 40°C wurde ein  $^1\text{H}$ -Spektrum und ein ( $^1\text{H}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) 2D-HMQC-Spektrum gemessen.

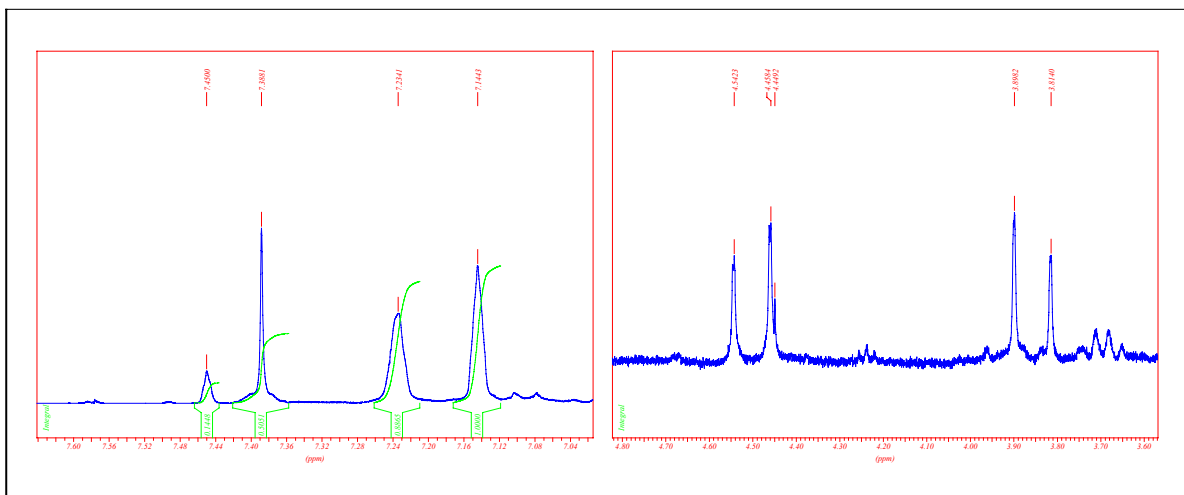


Abb.40

Abb.41

Im  $^1\text{H}$ -Spektrum ist im Bereich 7.6 bis 7.0 ppm neben dem des Endproduktes Signal mit  $\delta^1\text{H} = 7.40$  ein neues kleineres Signal bei  $\delta^1\text{H} = 7.43$  sichtbar (Abb.40). Im Bereich 4.8 bis 3.6 ppm treten weiter die Signale eines AX-Spinsystems (zwei Dubletts bei  $\delta^1\text{H} = 3.86$  und 4.50) auf. (Abb.40). Außerdem sind zwei neue  $^t\text{Bu}$ -Signale bei 1.32 ppm und 1.06 ppm erkennbar.

Durch ein ( $^1\text{H}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) 2D-HMQC-Spektrum (Abb. 42) kann gezeigt werden, daß die  $^1\text{H}$ -Signale mit  $\delta^1\text{H} = 7.43$ , 4.5 und 3.86 Kreuzsignale zu einem  $^{119}\text{Sn}$ -Signal mit  $\delta^{119}\text{Sn} = 118.4$  liefern. Damit kann gezeigt werden, daß alle drei Signale zu einer Verbindung gehören. Das Signal mit  $\delta^1\text{H} = 7.40$  zeigt im 2D-Spektrum ein Kreuzsignal zu einem  $^{119}\text{Sn}$ -Signal mit  $\delta^{119}\text{Sn} = 241.0$  (Abb.43).

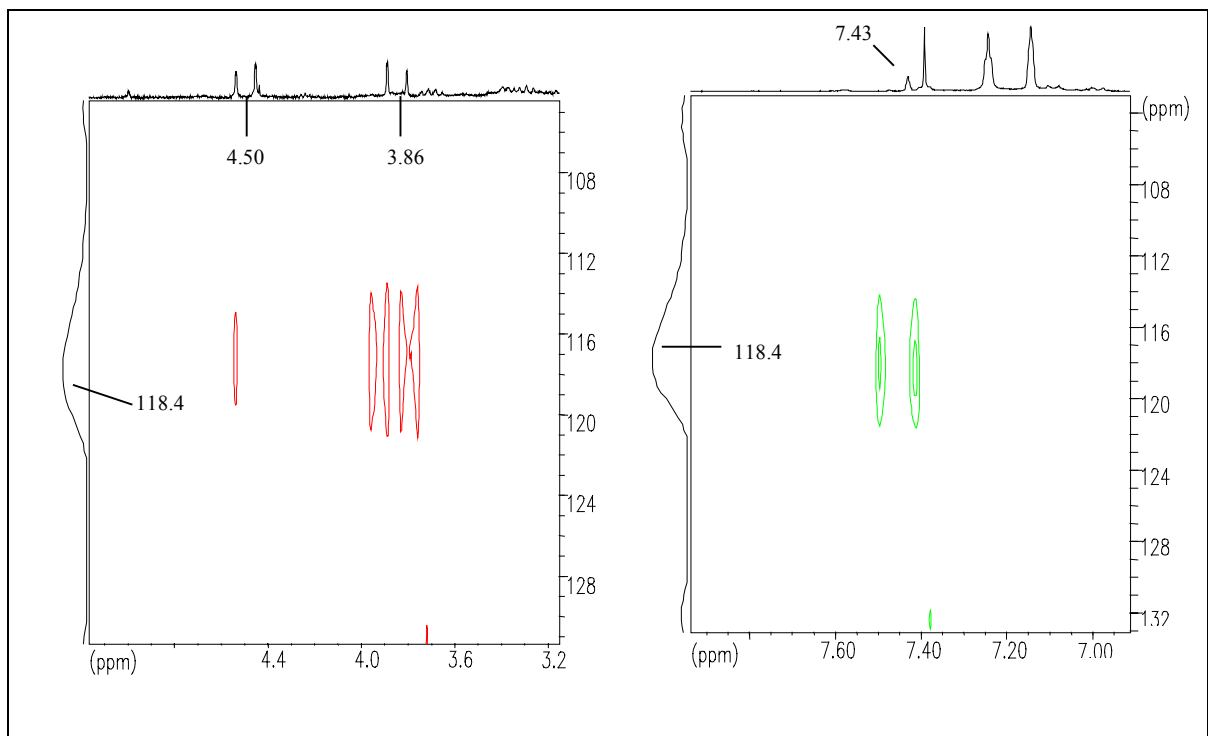


Abb.42: Ausschnitt aus einem ( $^1\text{H}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) 2D-HMQC-Spektrum der Reaktionslösung **6** + **39**

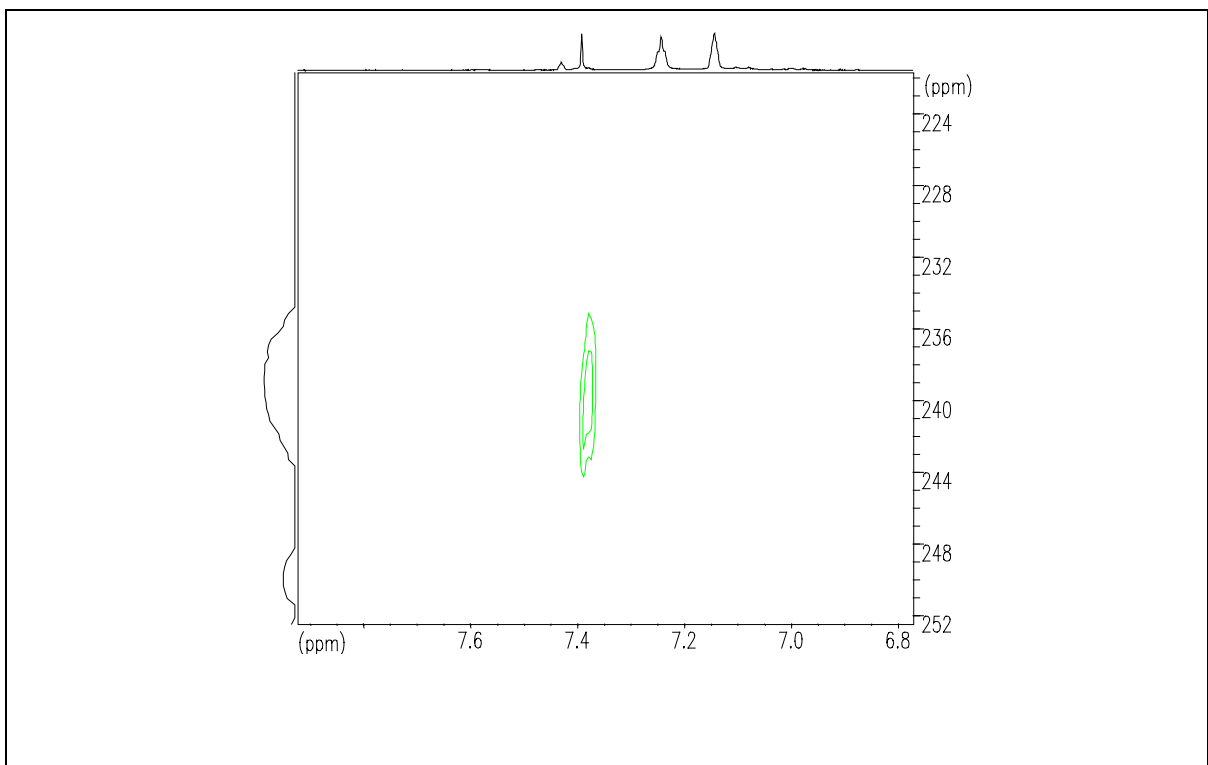


Abb.43: Ausschnitt aus einem ( $^1\text{H}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) 2D-HMQC-Spektrum der Reaktionslösung **6** + **39**

Nach insgesamt 80 min. Reaktionszeit ist die Reaktion komplett abgelaufen, und im  $^1\text{H}$ -Spektrum sind neben den Signalen des überschüssigen Edukts **39**, Hexamethyldisilazan und kleinen Mengen Diazabutadien **27b** nur noch die zwei Signale des Endproduktes zu erkennen. Aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Daten (Tab.9) des Zwischenproduktes kann die Konstitution **46** abgeleitet werden. (Abb. 44)

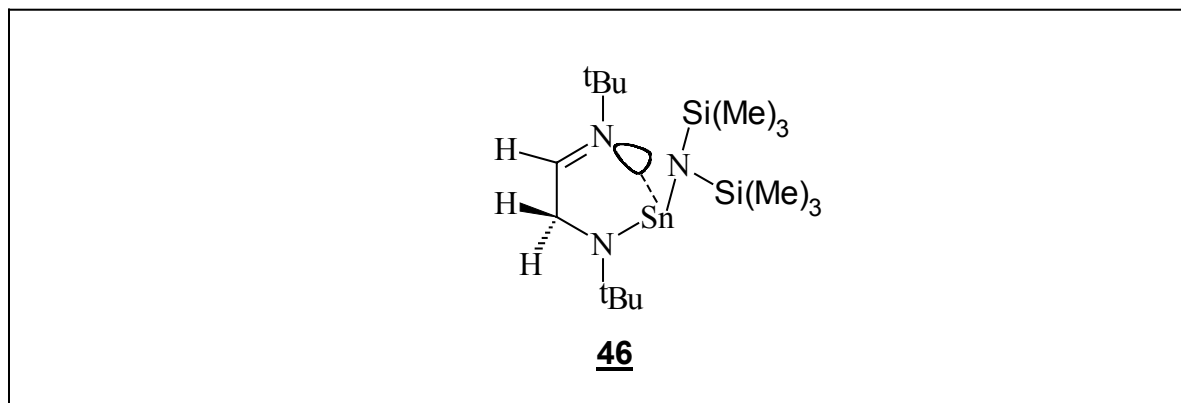


Abb.44: Konstitution des Zwischenproduktes **46**

	$^1\text{H-NMR}$	
	$\delta^1\text{H}$	Kopplungskonstanten [Hz]
N- $\text{CH}_2$	3.86 (dd)	$^2\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 25.23$ , $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 1.15$ , $^3\text{J}(^{117/119}\text{Sn}, \text{H}) = 21.7$
N- $\text{CH}_2$	4.50 (dd)	$^2\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 25.23$ , $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 1.15$ , $^3\text{J}(^{117/119}\text{Sn}, \text{H}) = 21.7$
N= $\text{CH}$	7.43 (s)	$^4\text{J}(^{117/119}\text{Sn}, \text{H}) = 24.8$
$^t\text{Bu}$	1.32 (s), 1.06 (s)	
-Si( $\text{CH}_3$ ) $_3$	0.37 (s)	
	$^{119}\text{Sn-NMR}$	
	$\delta^{119}\text{Sn}$	
	118.4	

Tab.9 NMR-Daten von **46** in  $\text{C}_6\text{D}_6$

Die Entstehung eines AX-Spinsystems für die  $\text{NCH}_2$ -Protonen kann durch Koordination des des Imidstickstoffes an das zweiwertige Zinnatom erklärt werden. Dadurch entsteht ein Ring mit einem pyramidalen Sn-Atom, und die N- $\text{CH}_2$  Protonen werden chemisch inäquivalent. Auch die für zweiwertige Zinnverbindungen große Hochfeldverschiebung kann mit dieser Koordination erklärt werden. Die Koordination des Imidstickstoffes am Zinn führt zu einer Destabilisierung des LUMO und so zu einer Verkleinerung des paramagnetischen Abschirmungsterms  $\sigma_{\text{para}}$ <sup>63</sup>. Die  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanz wird aufgrund dieses Effekts zu höherem Feld verschoben.

Zur weiteren Charakterisierung des Reaktionsendproduktes wurde ein  $^{13}\text{C}$ -DEPT<sup>64,65</sup>- und ein  $^{15}\text{N}$ -INEPT<sup>66,67,42,9</sup>-Spektrum aufgenommen. Die von **39**, Hexamethyldisilazan und **27b** herrührenden Signale wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

Die verbleibenden, dem Endprodukt zuzuordnenden Signale (Tab. 10) sind im Einklang mit der erwarteten Konstitution eines Stannylens **12b**. (Abb.45) Insbesondere ist die  $^{119}\text{Sn}$ -Verschiebung (240.0 ppm) vergleichbar mit dem schon bekannten benzenellierten N-heterocyclischen Stannylen **11g** (269.0 ppm)

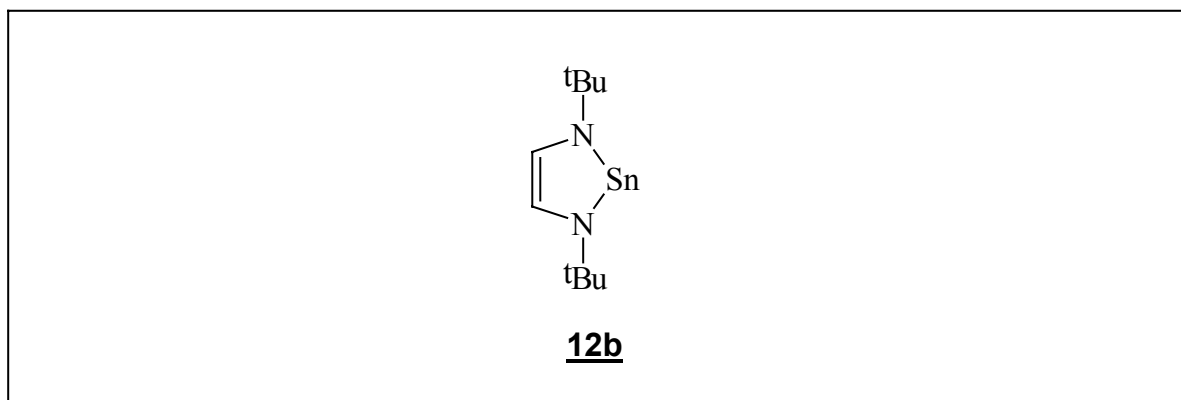


Abb.45: Konstitution des 1,3,2-Diazastannolidens **12b**

$^1\text{H-NMR}$		$^{13}\text{C-NMR}$	
	$\delta^1\text{H}$		$\delta^{13}\text{C}$
$=\text{C-H}$	7.41 (s) $^3\text{J}(^{117/119}\text{Sn}, \text{H}) = 8.0 \text{ Hz}$	$=\text{C-H}$	125.1
$^t\text{Bu}$	1.40 (s)	$\text{NC}\underline{\text{C}}\text{H}_3$	33.7 $^3\text{J}(^{117/119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 28.8 \text{ Hz}$
		$\text{NC}\underline{\text{C}}\text{H}_3$	56.5
$^{15}\text{N-NMR}$		$^{119}\text{Sn-NMR}$	
	$\delta^{15}\text{N}$		$^{119}\text{Sn}$
$\underline{\text{N}}\text{CCH}_3$	-111.9	$\text{N-Sn-N}$	240.0

Tab.10 NMR-Daten von **12b**, in  $\text{C}_6\text{D}_6$

Die NMR-Daten von **12b** zeigen weiter eine verblüffende Übereinstimmung mit den Daten des in Kapitel 3.4.1. beschriebenen Hauptproduktes der Umsetzung des Zinn(II)bis[bis-trimethylsilyl]amides **6** mit dem 1-*tert*-Butylimino-2-*tert*-butylamino-butan **35**, dessen Konstitution nicht aufgeklärt werden konnte. Diese Identität, daß dort ebenfalls **12b** entstanden ist. Eine mögliche Erklärung für diese Annahme wäre, daß das erwartete Produkt **37** intermediär entstanden ist und mit dem als Verunreinigung 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diazabutadien **28a**, in einer Metathesereaktion zu **12b** und **47** weiter reagiert hat. Abb.46 verdeutlicht diesen Reaktionsvorschlag. Ein vollständiger Beweis für diese Reaktion steht allerdings noch aus.

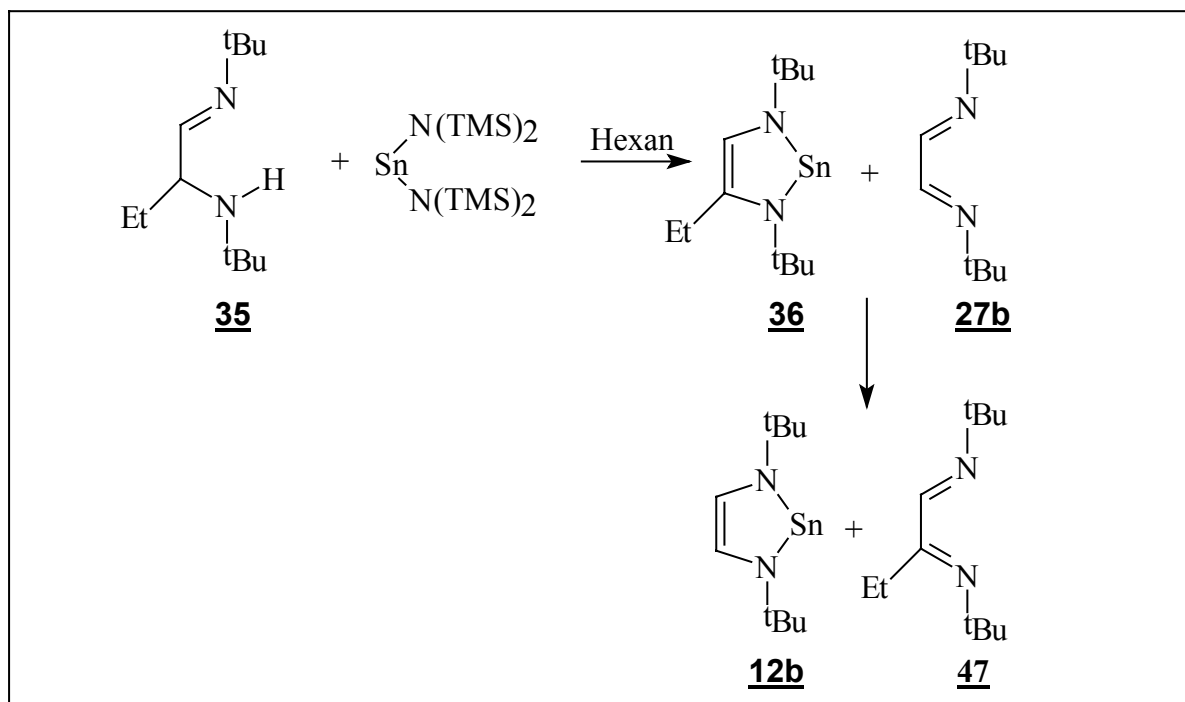


Abb.46: Metathesereaktion von **35** mit **6** zu **12b** und **47**

Bei der NMR-Untersuchung der Umsetzung von **6** mit **39** wurde eine intermediäre Zunahme der Linienverbreiterung der Signale mit  $\delta^1\text{H} = 7.40$  und  $1.4$  festgestellt. Eine Erklärung für diesen Effekt könnte die Bildung eines Gleichgewichtes aus **12b** und einem Addukt von **12b** mit LiCl sein. Um diesen Vorgang zu unterbinden, und um Kristalle des 1,3,2-Diazastannolidens **12b** zu erhalten, wurde die Reaktion im Labormaßstab wiederholt und es wurde versucht **12b** zu isolieren.

Es konnte bei mehreren Reaktionsansätzen nur ein maximaler Umsatz des eingesetzten Zinn(II)bis[bis-trimethylsilyl]amides **6** zu 90% nachgewiesen werden. Bei dem Versuch, **12b** von **6** durch Sublimation abzutrennen, zersetzte sich das 1,3,2-Diazastannoliden zu metallischem Zinn und Diazabutadien. Langsame Zersetzung zu denselben Produkten konnte auch in Lösung bei Temperaturen von über  $-30^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Erfolgreicher verlief der Versuch, das störende Lithiumchlorid durch Extraktion des Rohproduktes **12b** mit Hexan abzutrennen. Dies führte wie erwartet zu einer deutlichen Abnahme der Linienbreiten im  $^1\text{H}$ -Spektrum von **12b**. Außerdem konnten im  $^1\text{H}$ -Spektrum die  $^{119/117}\text{Sn}$ -Satelliten besser beobachtet werden. Im 2D-Spektrum wird eine geringe Verschiebung um etwa 3-4 ppm der  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanz nach hohem Feld erkennbar (Abb.47)

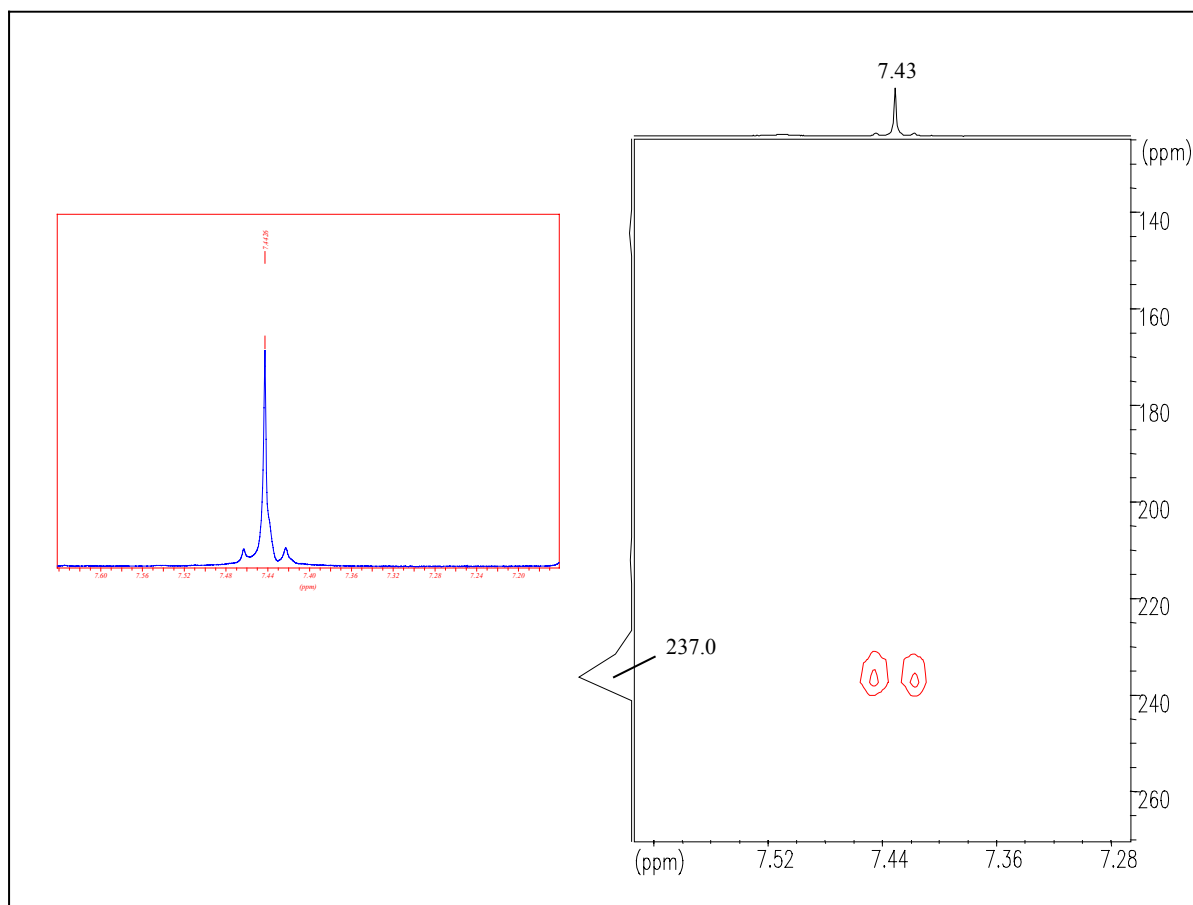
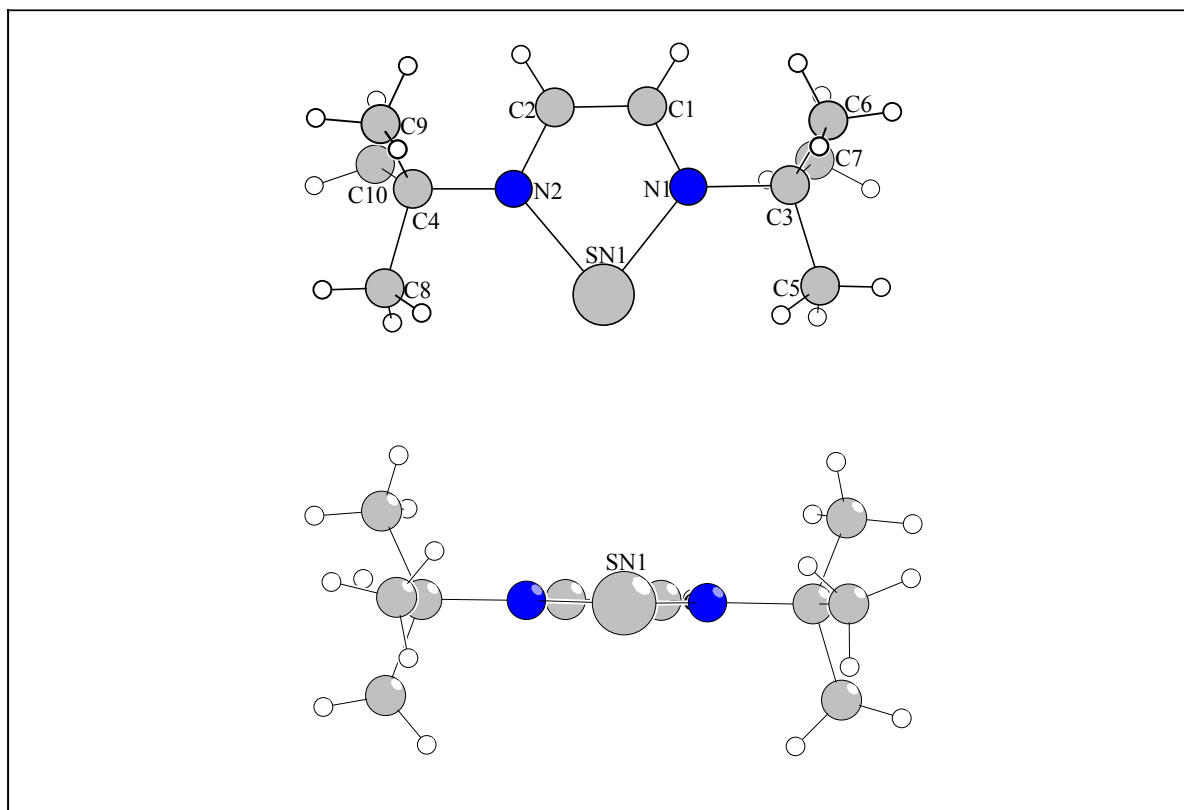


Abb.47: <sup>1</sup>H-Spektrum und 2D-Inverskorrelation von **12b** ohne den störenden Einfluß von LiCl

Durch Umkristallisation des Rohproduktes aus Hexan konnten Einkristalle gewonnen werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß die Kristalle verzwillingt<sup>68</sup> und von schlechter Qualität waren. Die Lösung der Struktur zeigte, daß die Kristalle neben **12b** noch ein weiteres Molekül enthalten, dessen Konstitution nicht abschließend geklärt werden konnte. Eine zufriedenstellende Strukturverfeinerung wurde durch die schlechte Qualität der Kristalle und zusätzlich durch eine Fehlordnung der *tert*-Butylgruppen verhindert.

Unter Berücksichtigung der durch die schlechte Qualität der Ergebnisse gegebenen Einschränkungen wurde jedoch einwandfrei das Vorhandensein eines Moleküls **12b** mit der erwarteten monomeren Konstitution und einem planaren Fünfring belegt. (Abb48)

Abb.48: Röntgenstruktur des 1,3,2-Diazastannolidens **12b**

In Tab.11 sind die Kristallstrukturdaten des 1,3,2-Diazastannolidens im Vergleich zu anderen Carbenanaloga aufgelistet. Zwischen **12b** und **11f** herrscht im Rahmen der experimentellen Fehlergrenze eine gute Übereinstimmung der Strukturdaten. Der N-Sn-N-Winkel und die Sn-N-Bindung sind bei beiden Molekülen etwa gleich groß. Auch die liegt etwa im gleichen Bereich. Die C=C-Bindung ist bei **11f** aufgrund der Einbindung in ein benzanelliertes Ringsystem verlängert.

	<b>1b</b> <sup>25</sup>	<b>2b</b> <sup>4</sup>	<b>3b</b> <sup>5</sup>	<b>12b</b>	<b>11f</b> <sup>10</sup>
Bindung	Länge [Å]	Länge [Å]	Länge [Å]	Länge [Å]	Länge [Å]
E-N(1)	1.362	1.753 (5)	1.856 (1)	2.050 (10)	2.051 (5)
E-N(2)				2.054 (10)	2.067 (5)
N(1)-C(1)		1.400 (9)	1.384 (1)	1.346 (13)	1.382 (8)
C(1)-C(2)	1.341 (2)	1.347 (21)	1.364 (1)	1.372 (20)	1.433 (9)
N(2)-C(2)	1.387			1.358 (13)	1.376 (7)
	Winkel [°]	Winkel [°]	Winkel [°]	Winkel [°]	Winkel [°]
N(1)-E-N(2)	102.2 (5)	90.5 (10)	84.8 (1)	78.2 (4)	78.5 (2)
E-N(2)-C(2)	112.6	114.4 (3)	111.4 (1)	113.4 (8)	
E-N(1)-C(1)				114.9 (8)	115.3 (4)

Tab.11 Strukturdaten

#### 4. Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten des 2,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2-diazastannolidens

In Tab.12 werden die  $^{119}\text{Sn}$ -Verschiebungen cyclischer und acyclischer Aminostannylene (Abb.49) angegeben und mit denen von **12b** verglichen.

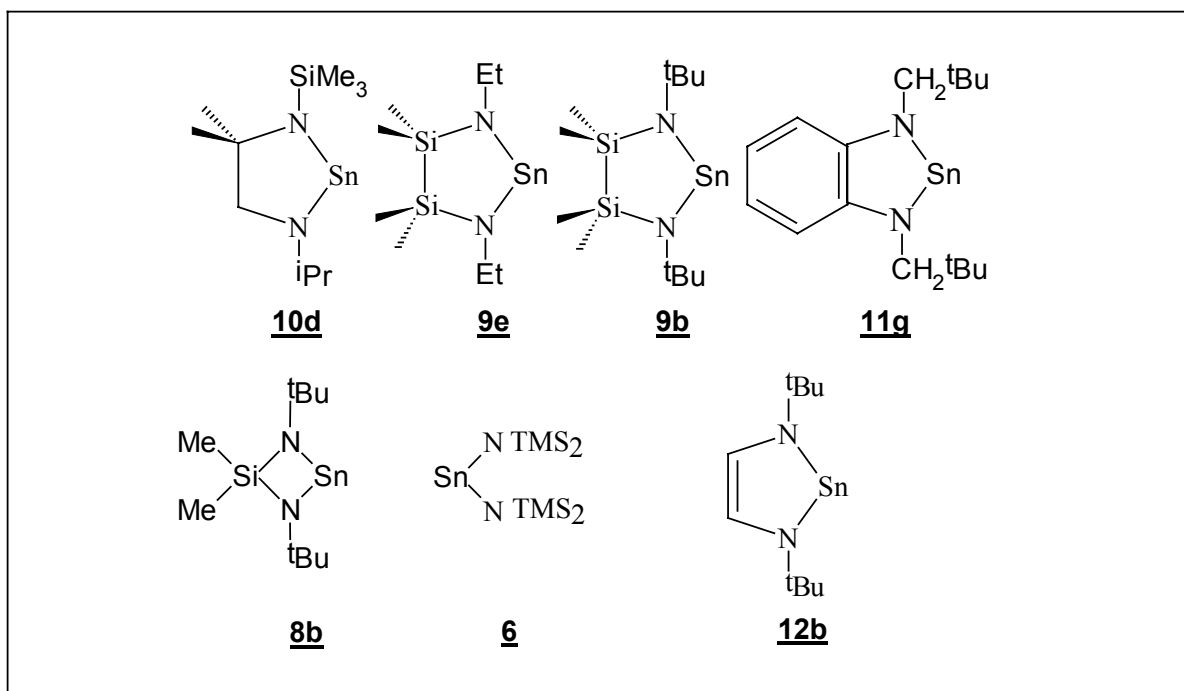


Abb.49

Verb.	<b>10d</b>	<b>9e</b>	<b>9b</b>	<b>11g</b>
Lösemittel	Toloul-d8	Toloul-d8	Toloul-d8	
	Dimer	Dimer	Monomer	Monomer
Literatur	[9]	[9]	[9]	[10]
$\delta^{119}\text{Sn}$	+243.0	+208.0	+759.0	+269
Verb.	<b>8b</b>	<b>6</b>	<b>12b</b>	
Lösemittel			$\text{C}_6\text{D}_6$	
	Monomer	Monomer	Monomer	
Literatur	[9] [69] [40]	[5]		
$\delta^{119}\text{Sn}$	+638.5	+776	+237.0	

Tab.12 NMR-Daten

Ein Vergleich der einzelnen chemischen Verschiebungen läßt eine Einteilung der Stannylene in zwei Gruppen zu. Die erste Gruppe umfasst **9b**, **8b**, **6**, deren  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanz bei tiefen Feld beobachtet werden kann ( 640-780 ppm ) und eine zweite Gruppe umfasst **12b**, **10d**, **9e**, **11g**, deren  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanz nach hohem Feld verschoben ist.( 200-270 ppm )

Die Verschiebung der  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanz der ersten Gruppe **9b**, **8b**, **6** nach tiefen Feld ist durch einen tiefliegenden  $n\text{-}\pi^*$ -Übergang zu erklären, der zu einer Verkleinerung des paramagnetischen Abschirmungsterms  $\sigma_{\text{para}}$  führt<sup>46</sup>

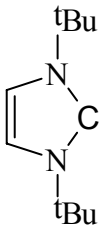
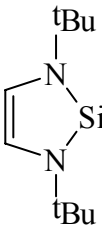
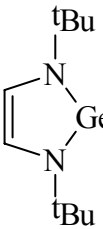
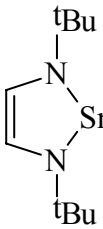
Unterschiede hinsichtlich der  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanz von **8b** und **9b**, können mit einem Einfluß der Ringgröße auf  $\sigma_{\text{para}}$  erklärt werden. Ein kleinerer Bindungswinkel im Vierring **8b** führt zu einer Erhöhung des s-Charakters im n-Orbital. Daraus resultiert eine Stabilisierung des Orbitals, was wiederum zu einer Verringerung von  $\sigma_{\text{para}}$  und damit zu einer verstärkten Abschirmung des Sn-Kerns führt. Bei Verbindung **6** wird die Verdrillung der  $\text{N}(\text{TMS})_2$ -Gruppen zueinander um  $90^\circ$  beobachtet.<sup>70</sup> Daraus resultiert eine schlechtere  $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ -Wechselwirkung und eine damit verbundene Absenkung des LUMO. Die  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanz von **6** ist daher in Relation zu **8b** und **9b** zu tiefen Feld verschoben.

Für die Verbindungen **9e**, **10d** aus der zweiten Gruppe, kann die Verschiebung der  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanz nach hohen Feld, durch Dimerisierung erklärt werden, die eine Anhebung des LUMO ( $\pi^*$ ) durch intermolekulare  $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ -Wechselwirkungen bewirkt.

Die Ursache für das Auftreten von Dimeren, ist vermutlich auf die niedrigere Basizität der Si-substituierten Stickstoffatome zurückzuführen, die zu einer höheren Elektrophilie am Zinn führt, welche durch intermolekulare Donor-Akzeptorbildungen abgesättigt wird.

Der Grund für die Hochfeldverschiebung von **12b** und **11g** kann eine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung in **12b** bzw. des benzenellierten Systems **11g** mit dem  $\text{N-Sn-N}$ -Fragment sein, die zu einer weiteren Destabilisierung des LUMO und zu einer Verkleinerung des paramagnetischen Abschirmungsterms  $\sigma_{\text{para}}$  führt. Dieser Effekt ist im Sinne einer cyclischen  $\pi$ -Delokalisierung zu beschreiben.

Die nachfolgende Tabelle ( Tab.13 ) zeigt die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Daten der bisher bekannten Ylidene **1b**, **2b** und **3b** im Vergleich mit **12b**

					
		<b>1b</b>	<b>2b</b>	<b>3b</b>	<b>12b</b>
Literatur		[25]	[4]	[5]	
		THF-d8	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$
$\delta^1\text{H}$	<b>CH</b>	6.99	6.75	7.05	7.44
	<b>CH<sub>3</sub></b>	1.46	1.41	1.43	1.41
$\delta^{13}\text{C}$	<b>CH</b>	115.4	120.0	125.1	125.5
	<b>C q.</b>	56.7	54.0	55.7	56.7
	<b>CH<sub>3</sub></b>	31.6	30.3	33.2	33.9
$\delta^{15}\text{N}$	<b>N</b>	-164.0	-170.0	-125.1	-111.9

Tab.13 NMR-Daten

Bei den Ringprotonen der Verb. **1b**, **2b**, **3b** und **12b** ist mit zunehmender Ordnungszahl des Gruppe 14 Elements eine Verschiebung der  $^1\text{H}$ -Resonanz nach tiefen Feld zu beobachten, die für eine Abschirmung der Ringprotonen durch den Ringstrom eines cyclischen  $\pi$ -System Sprechen könnte. Dieses steht aber im Widerspruch zu der Annahme, daß  $\pi$ -Bindungen bei höheren Elementen schwächer werden<sup>22</sup>. Auch die Studien von *Boehme* und *Frenking* widersprechen einer solchen Interpretation der  $^1\text{H}$ -Verschiebung.<sup>21</sup>

Eine Erklärung für die Tieffeldverschiebung der Ringprotonen in **12b** könnte die magnetische Anisotropie des Zinnatoms liefern. Ein solcher Schweratomeffekt wird auch bei den höheren Homologen des Pyridins wie in Arsa-, Stiba- oder Bismabenzene beobachtet.<sup>71</sup>

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

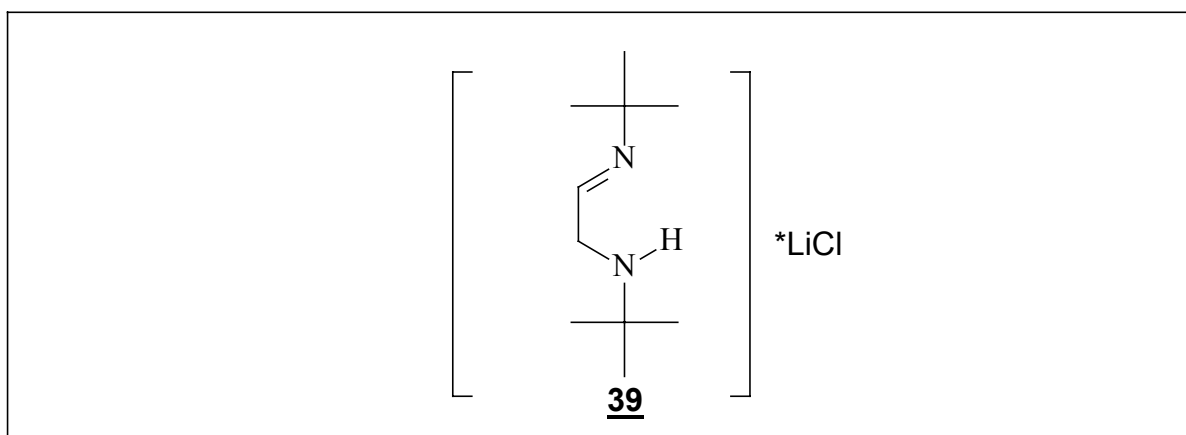
Das primäre Ziel dieser Arbeit, die Synthese des 2,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2-Diazastannolidens **12b**, wurde durch eine Transaminierungsreaktion erreicht, auch wenn die Isolierung eines analytisch reinen Produktes bisher nicht gelang. Die Charakterisierung des 1,3,2-Diazastannolidens gelang einwandfrei durch NMR-Spektroskopie und wurde durch eine vorläufige röntgenstrukturanalytische Untersuchung untermauert. Um allerdings genaue Strukturdaten zu erhalten, ist die Züchtung besserer Einkristalle notwendig.

Chemische Umsetzungen von **12b** konnten aufgrund des begrenzten Zeitrahmens nicht vorgenommen werden. Somit war es auch nicht möglich, Komplexbildungsreaktionen oder die Bildung von Lewisbasen-Addukten mit **12b** zu untersuchen, und damit Rückschlüsse über das Ausmaß der  $\pi$ -Delokalisierung zu erhalten.<sup>72</sup>

Die Transaminierungsreaktion zur Synthese 2,3-Di-*tert*-butyl-3-ethyl-1,3,2-diazastannolidens **37** war erfolglos. Dies kann unter anderem damit erklärt werden, daß es nicht gelang, die Vorstufe **35** in ausreichender Reinheit darzustellen.

Interessant bei dem Versuch zur Darstellung von **37** ist die wahrscheinliche Bildung des 1,3,2-Diazastannolidens **12b**. Dieser überraschende Aspekt der Reaktion gibt Anlaß, neue Studien durchzuführen um den in Abb. 46 angesprochenen Reaktionsvorschlag weiter zu untermauern. Bestätigt sich dieser Mechanismus, könnte hiermit ein weiterer Syntheseweg zu 1,3,2-Diazastannolidenen erschlossen werden.

Salzeliminierungsreaktionen führen weder zu **12b** noch zu **12c**, sondern zu festen unlöslichen Produkten, die teilweise charakterisiert werden konnten. Die analytischen Befunde sprechen für Koordinationspolymere aus  $\text{SnCl}_n$  ( $n = 2,4$ ) und Diazabutadien. In diesem Zusammenhang sind noch Fragen offen, insbesondere was die Konstitution dieser Koordinationspolymere betrifft und den Mechanismus ihrer Bildung. Ein besonders interessanter Gesichtspunkt dieser Arbeit ist sicherlich die Synthese des 1-*tert*-Butylimino-2-*tert*-butylamino-ethan-LiCl-Komplexes **39**, der durch seine leichte Zugänglichkeit und Stabilität besticht. Die Konstitution von **39** konnte durch spektroskopische Methoden geklärt werden. Eine röntgenographische Strukturaufklärung gelang bisher nicht.



Es konnte jedoch gezeigt werden, daß die Möglichkeit zur Bildung des LiCl-Komplexes **39** entscheidend zur Stabilisierung des freien  $\alpha$ -Aminoaldimines **36b** ist. Hiermit steht ein geeignetes Edukt für die Synthese neuer N-heterocyclischer Fünfringsysteme<sup>73</sup> zur Verfügung. (Abb.50)

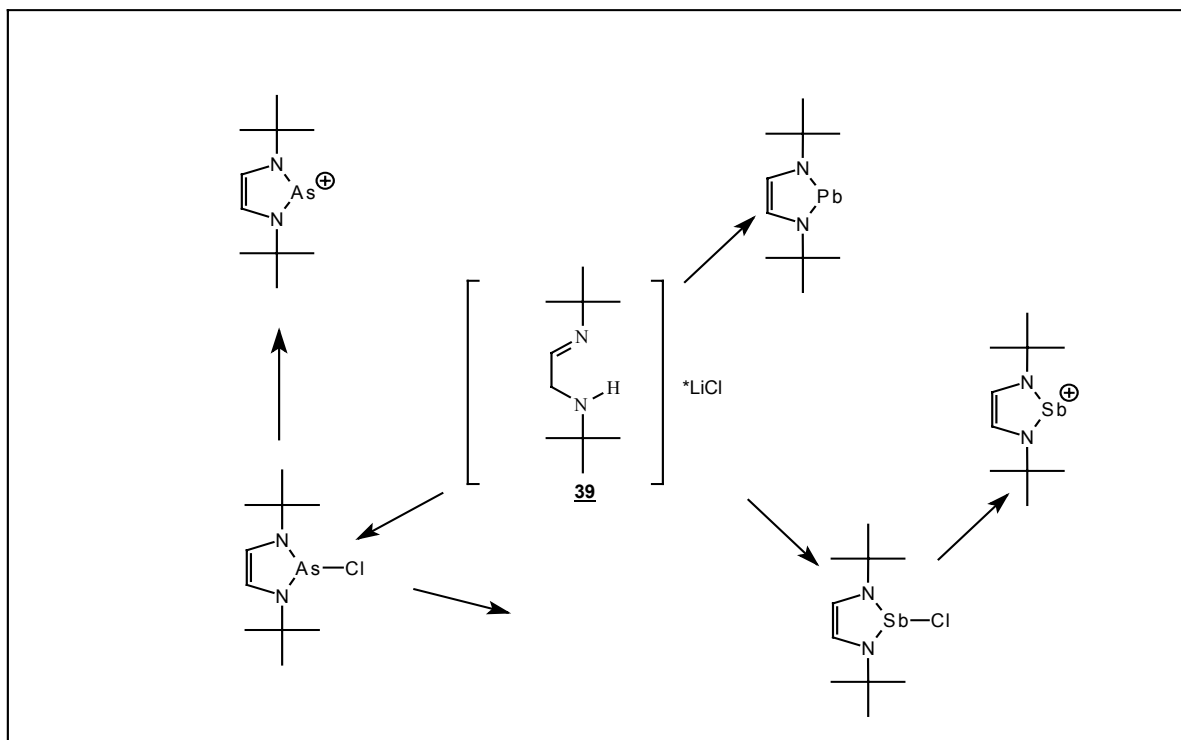
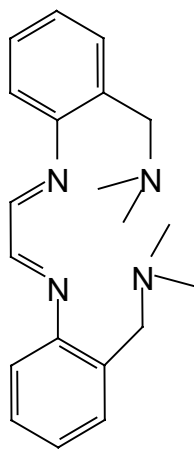
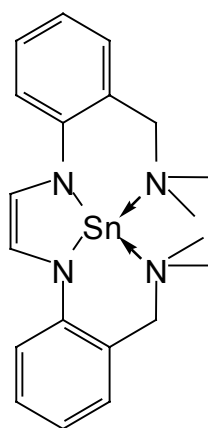


Abb.50

Die Synthese von N-N'-Bis(mesityl)-1,3,2-diazastannoliden **12c** könnte analog zu **12b** über eine Transaminierungsreaktion gelingen. Um zu einer geeigneten Vorstufe für **12c** zu gelangen erscheint es daher erfolgversprechend, die N-mesityl-substituierten Analoga von **36b** oder **39** zu untersuchen.

Für eine tiefergehende Beantwortung der in der Einleitung aufgeworfenen Fragestellungen zur  $\pi$ -Delokalisation in 1,3,2-Diazastannolidenen, die im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht mehr vorgenommen werden konnten, wären NMR-Untersuchungen im Festkörper (<sup>119</sup>Sn-CP/MAS-NMR) und die Aufnahme und Zuordnung von Photoelektronenspektren von Interesse. Im Hinblick auf die Beurteilung der Lewis-Acidität des zweifach koordinierten Zinnatoms könnte die Synthese eines intramolekular basenstabilisierten Diazastannolidens **50** aus einem entsprechend funktionalisierten Diazabutadien **49** interessante Hinweise liefern. Die Durchführung dieser Untersuchungen ist geplant.

**49****50**

## 6. Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeines

#### 6.1.1 Arbeitsbedingungen

Alle Reaktionen wurden aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Substanzen in ausgeheizten Glasapparaturen unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden nach den üblichen Verfahren gereinigt und getrocknet.

#### 6.1.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden nach Literaturangaben oder abgewandelten Literaturangaben dargestellt:

N-N' - Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,4- Diaza-2-buten **28b**<sup>45</sup>

1,3-Di-*tert*-butyl-diazabutadien **28a**<sup>44</sup>

Diazabutadien-Dilithiumsalze **25a** und **25b**<sup>46</sup>

N-*tert*-Butyl-1-[(*tert*-butylimino)methyl]propanamin **22**<sup>57</sup>

Zinn(II)bis[bis(trimethylsilyl)]amid **27**<sup>7</sup>

Zinn(II)bistrifluormethansulfonat <sup>74</sup>

Alle übrigen Substanzen wurden im Handel käuflich erworben

#### 6.1.3 Analytische Untersuchungen

##### *Kernresonanzspektren*

NMR-Spektren in Lösung wurden auf AMX 300 oder AC-200 Spektrometern der Firma Bruker gemessen. Die Festkörperspektren wurden auf einem Unity 400 Festkörper-Kernresonanz-Spektrometer der Firma Varian aufgenommen.

Die <sup>119</sup>Sn-Messungen wurden mit Hilfe der 2D-HMQC<sup>75</sup> Technik und die <sup>15</sup>N-Spektren mit Hilfe der INEPT-Technik aufgenommen.

AMX 300

<sup>13</sup>C-NMR: 75.47 MHz, externer Standard: Tetramethylsilan (TMS)

<sup>1</sup>H-NMR: 300 MHz, externer Standard: Tetramethylsilan (TMS)

$^{119}\text{Sn}$ -NMR: 111.9 MHz, externer Standard: Tetramethylzinn (  $\text{SnMe}_4$  )

$^{14}\text{N}$ -NMR: 21.68 MHz, externer Standard:  $\text{MeNO}_2$

$^{15}\text{N}$ -NMR: 30.42 MHz, externer Standard:  $\text{MeNO}_2$

AC-200

$^{13}\text{C}$ -NMR: 50.3 MHz, externer Standard: Tetramethylsilan (TMS)

$^1\text{H}$ -NMR: 200 MHz, externer Standard: Tetramethylsilan (TMS)

Unity 400

$^{119}\text{Sn}$ -NMR: 148.7 MHz externer Standard: Tetramethylzinn (  $\text{SnMe}_4$  )

$^{13}\text{C}$ -NMR: 100,3 MHz externer Standard: Tetramethylsilan (TMS)

Alle NMR-Verschiebungswerte werden auf der  $\delta$ -Skala in ppm angegeben, wobei der Konvention nach positive Vorzeichen eine Verschiebung zu tieferem Feld relativ zum Standard des Nullpunktes bedeuten. dabei werden Spinmultiplizitäten wie folgt angegeben: s-Singulett, d-Dublett, t-Triplett, q-Quartett, m-Multipllett

#### *GC-MS-Analysen*

Die GC-MS-Analysen wurden an einem Hewlett-Packard-5890 Series II Gaschromatographen ( FS-Kapillarsäule, HP-1Ms, 30mm x 0.2 mm ) mit nachgeschaltetem 5972 Series Mass Selective Detektor durchgeführt. Temperaturprogramm M3 ( Starttemp. 70°C, 20°C /min bis 250° C, 1min 250°C, 50°C/min bis 280°C, > 1min bei 280 °C

#### *IR-Spektren*

Die IR-Spektren wurden auf einem 550 FT-Infrarotspektrometer der Firma Nicolet gemessen

#### *Massenspektren*

VG Instruments VG 12-250 ( Elektronenstoßionisation mit Direkteinlaßsystem ) Concept 1H der Firma Cratos Analytical Ltd., Manchester, GB.

Die angegebenen Molmassen beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop eines Elements.

*Röntgenstrukturanalyse*

Die Röntgenstrukturanalyse wurde an einem Kappa-CCD Diffraktometer der Firma Nonius (Delft) durchgeführt.

*Elementaranalysen*

Die quantitativen Lithium- und Zinnbestimmungen wurden auf einem optischen Emissionsspektrometer *IRIS Advantage* der Firma Thermo Jarrel Ash Corporation durchgeführt.

Die quantitativen Stickstoff und Kohlenstoffanalysen wurden im Institut für Organische Chemie und Biochemie Abt. Mikroanalyse der Universität Bonn durchgeführt.

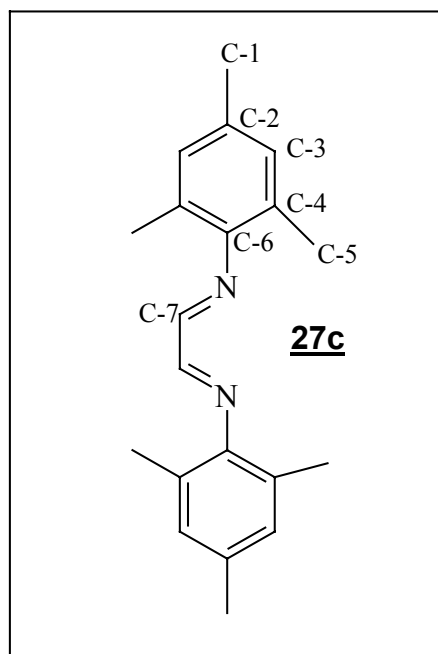
*Schmelzpunktbestimmung*

Die Bestimmung erfolgte in abgeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Firma Büchi Flawil (Schweiz). Die Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

## 6.2 Chemische Umsetzungen

### Kapitel 3.2.1

#### N-N'- Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,4-Diazabutadien 27c



Summenformel:  $C_{20}H_{24}N_2$  Molmasse: 292.46 g/mol

Zu einer Lösung von 0.6 mol ( 34.82 g ) Glyoxal in 500 ml Wasser und 500 ml Ethanol wurde eine Lösung von 1.2 mol ( 160 g ) 2,4,6-Trimethylphenylamin in 300 ml Methanol bei 0°C zugetropft und 12 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und der erhaltene gelbe Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 120 g (68.3 %); Fp: 162°C

$^1\text{H NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

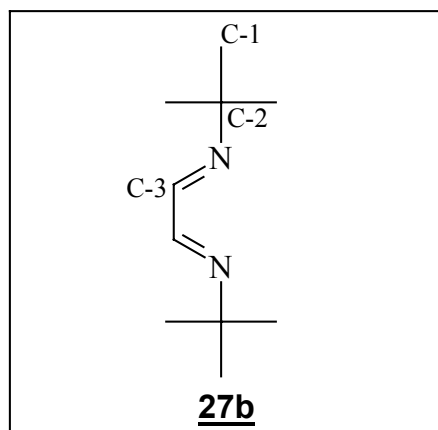
$\delta = 2.15$  [s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ], 2.29 [s, 6H, p- $\text{CH}_3$ ], 6.90 [s, 4H, arom.- $\text{H}$ ], 8.09 [s, 2H,  $\text{CH}$ ]

$^{13}\text{C NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 18.6$  [C-5], 21.2 [C-1], 127.0 [C-4], 129.5 [C-3], 134.5 [C-2], 148.0 [C-6], 163.9 [C-7]

**IR** (KBr)

$\nu[\text{cm}^{-1}] = 2913, 1616, 1475, 1373, 1201, 1139, 1031$

**1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diazabutadien 27b**

Summenformel:  $C_{10}H_{22}N_2$  Molmasse: 168.3 g/mol

0.15 mol ( 21.7 g ) Glyoxal wurde in 100 ml Wasser vorgelegt und 0.3 mol ( 22 g ) *tert*-Butylamin bei 0°C unter Rühren langsam zugetropft. Nach 12h Reaktion wurde der weiße Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde mit 100 ml Ether aufgenommen, wobei sich zwei Phasen bildeten. Die Etherphase wurde abgetrennt und mit  $MgSO_4$  getrocknet. Bei  $-80^\circ C$  kristallisierte aus Ether 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diazabutadien **27b** als weiße bis farblose Nadeln aus. Ausbeute 18 g (71%); Fp:  $56^\circ C$ .

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta = 7.76$  [s, 2H, *CH*], 1.1 [s, 18H, t-Bu]

$^{13}C$ -NMR (75.47 MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta = 29.7$  [C-1], 58.4 [C-2], 158.1 [C-3]

IR (KBr)

$\nu[cm^{-1}] = 2966, 1630, 1478, 1359, 1212$

**Syntheseversuch von 1,3- Di-*tert*-butyl -2,2-dichlor-1,3-diaza-2-stanna-cyclopenten 28b durch Umsetzung von 27b mit Zinn(II)chlorid**

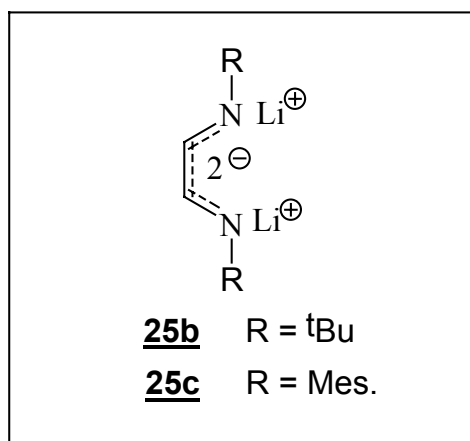
Zu einer Lösung von 4.49 mmol ( 750 mg ) 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diazabutadien **27b** in 30 ml THF wurde unter Rühren eine Lösung von 0.449 mmol ( 850 mg )  $SnCl_2$  in 30 ml THF getropft. Man beobachtete einen Farbumschlag der Reaktionslösung von weiß über türkis nach grün. Nach wenigen Minuten fiel ein grüner Feststoff aus. Man filtrierte, wusch den Feststoff mit THF und trocknete an der Vakuumpumpe. Das Filtrat enthielt ausschließlich **27b**. Man erhielt ein dunkelgrünes schwer lösliches Pulver, das nicht weiter untersucht wurde.

### Syntheseversuch von N-N'-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2-dichlor-1,3-diaza-2-stannacyclopenten **28c** durch Umsetzung von **27c** mit Zinn(II)chlorid

Zu einer Lösung von 6.5 mmol ( 1.9 g ) N-N'- Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,4-Diazabutadien **27c** in 30 ml THF wurde unter Rühren eine Lösung von 0.65 mmol ( 1.23g ) SnCl<sub>2</sub> in 30 ml THF getropft. Nach kurzer Zeit fiel ein brauner Feststoff aus. Man filtrierte, wusch den Feststoff mit THF und trocknete an der Vakuumpumpe. Das Filtrat enthielt ausschließlich **28c**. Man erhielt ein braunes schwer lösliches Pulver, das nicht weiter untersucht wurde

### Kapitel 3.2.2

#### Allgemeine Vorschrift für Diazabutadien-Dilithiumsalze **25b** und **25c**



Summenformel: **25c**: C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Li<sub>2</sub> Molmasse: 306.46 g/mol

Summenformel: **25b**: C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>Li<sub>2</sub> Molmasse: 182.3 g/mol

Zu 0.2 mol Diazabutadien in 50 ml THF gelöst wurden 0.5 mol ( 3.4 g ) Lithiumspäne gegeben und 2 Tage bei RT gerührt. Das überschüssige Lithium wurde abfiltriert. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt und der feste Rückstand mit Hexan aufgenommen und filtriert. Im Filtrerrückstand blieb festes Produkt zurück. Bedingt durch die extreme Luftempfindlichkeit der Substanz, wurden keine Versuche zur Charakterisierung des Rohproduktes unternommen, und dieses für weitere Reaktionen eingesetzt.

**Syntheseversuch von N-N'-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2-dichlor-1,3-diaza-2-stannacyclopenten 28c durch Umsetzung von 29c mit Zinn(IV)chlorid**

Zu einer Lösung von 3.6 mmol ( 0.95 g ) SnCl<sub>4</sub> 30 ml Ether wurde bei -70°C eine Lösung von 3.6 mmol ( 1.11 g ) 29c in 30 ml Ether getropft. Nach kurzer Zeit fiel ein leuchtend roter Feststoff aus, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet wurde. Aufgrund der analytischen und spektroskopischen Daten wird vermutet, daß es sich um ein Addukt aus 27c und SnCl<sub>4</sub> mit unbekannter Stöchiometrie handelt.

**<sup>119</sup>Sn-CP/MAS-NMR**

$$\delta = -563.5$$

**<sup>13</sup>C-CP/MAS-NMR**

$$\delta = 21.2 [\underline{\text{CH}}_3], 130.7 [\underline{\text{C}}\text{-aromt.}], 133.3 [\underline{\text{C}}\text{-aromat}], 139.9 [\underline{\text{C}}\text{-aromat}], 156.9 [= \underline{\text{C}}\text{H}]$$

**Elementaranalyse:**

C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> (552.94)	Ber. C: 43.45 H: 4.37 N: 5.07 Sn: 21.47
	Gef. C: 35.1 H: 4.13 N: 4.88 Sn: 21.51

**Kapitel 3.3.1****Syntheseversuch N-N'- Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3,2-diazastannoliden 12c durch Umsetzung von 29c mit Zinn(II)chlorid**

Zu einer Lösung von 2.3 mmol ( 0.78 g ) SnCl<sub>2</sub> in 25 ml THF wird bei -78°C unter Rühren eine Lösung von 2.3 mmol ( 0.71 g ) 29c in 25 ml THF getropft. Bei Erwärmung der Reaktionslösung auf Raumtemperatur fiel ein brauner Niederschlag aus sowie metallisches Zinn. Der Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Das Filtrat enthält ausschließlich 27c. Man erhielt ein schwer lösliches braunes Pulver, das analytisch nicht weiter untersucht wurde.

**Syntheseversuch von 2,3-Di-tert-butyl-1,3,2diazastannoliden 12b durch Umsetzung von 29b mit Zinn(II)chlorid**

Zu einer Lösung von 11 mmol ( 2.1 g ) SnCl<sub>2</sub> in 30 ml THF wurde bei -78°C unter Rühren eine Lösung von 11 mmol ( 2 g ) 29b in 30 ml THF getropft. Bei Erwärmung der Reaktionslösung auf Raumtemperatur fiel ein grünlicher Niederschlag aus sowie metallisches Zinn. Der Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Man erhielt ein schwer lösliches grünes Pulver, welches durch <sup>119</sup>Sn-CP/MAS-NMR-Spektroskopie untersucht wurde.

**$^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-NMR**

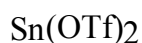
$$\delta = -590.7$$

 **$^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR**

$$\delta = 29.8 [\underline{\text{C}}\text{H}_3], 54.9 [\text{C-q.}], 165.1 [=\underline{\text{C}}\text{H}]$$

**Elementaranalyse:**

Gef. C: 53.3 H: 10.2 N: 12.0 Sn: 39.15

**Kapitel 3.3.2****Zinn(II)bistrifluormethansulfonat**Summenformel:  $\text{C}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{F}_6$  Molmasse 416.7 g/mol

2.67 mmol ( 4.0 g ) Trifluormethansulfonsäure wurden unter kräftigem Rühren zu 0.84 mmol ( 1.6 g ) wasserfreien  $\text{SnCl}_2$  getropft und für 48 h bei 80 °C erhitzt bis alles gasförmige HCl entwichen ist. Anschließend wurden alle flüchtigen Stoffe im Vakuum entfernt und der entstandene weiße Feststoff mit wenig Ether gewaschen. Das erhaltene Zinn(II)bistrifluormethansulfonat wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

**Syntheseversuch von 2,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2-diazastannoliden 12b durch Umsetzung von 29b mit Zinn(II)bistrifluormethansulfonat**

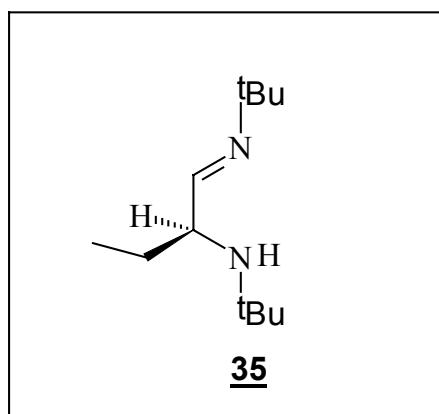
Zu einer Suspension von Zinn(II)bistrifluormethansulfonat 4.9 mmol ( 2 g ) in 20 ml Ether wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam unter Rühren ein Lösung von 4.9 mmol ( 900 mg ) 29b in 10 ml Ether und 10 ml THF getropft, worauf sich die Reaktionslösung sofort schwarz färbt. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und filtriert. Anschließend wird das Lösemittel entfernt und man erhält nach Trocknung ein schwarzes Pulver, welches durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie als uneinheitliches Produktgemisch identifiziert werden konnte. Neben unbekanntem Produkten konnte 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diazabutadien nachgewiesen werden. Durch  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie konnte keine Zinnverbindung nachgewiesen werden.

### Syntheseversuch N-N'- Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-diazastannoliden 12c durch Umsetzung von 29c mit Zinn(II)bistrifluormethansulfonat

Zu einer Suspension von 3.27 mmol ( 1.36 g ) in 30 ml Ether wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  langsam unter Rühren ein Lösung von 3.27 mmol ( 1 g ) 29c in 10 ml Ether und 20 ml THF getropft. Die Reaktionslösung färbt sich gelb, und bei erwärmen auf Raumtemperatur grün. Die Reaktionslösung wird filtriert, und das Filtrat vom Lösemittel im Vakuum befreit. Man erhält einen hellgrünen pastösen Feststoff, der durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als ein Gemisch unbekannter Produkte identifiziert wurde. Durch  $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektroskopie konnte kein Zinnverbindung nachgewiesen werden.

### Kapitel 3.4.1

#### 1-*tert*-Butylimino-2-*tert*-butylamino-butan 35



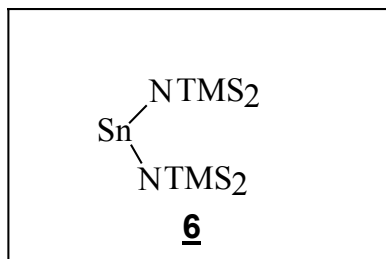
Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2$  Molmasse: 208.12 g/mol

Zu 50.5 mmol ( 8.5 g ) 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diazabutadien werden in 100 ml absol. THF 50.5 mmol (1.97 g ) Kalium gegeben. Nach dessen Auflösung tropft man unter Kühlung 50.5 mmol ( 5.5 g ) frisch destilliertes Ethylbromid hinzu. Nach Abtrennung des KBr wird das Filtrat kurz auf  $70^{\circ}\text{C}$  erwärmt, und das THF abgezogen. Der Rückstand wird bei  $38-45^{\circ}\text{C}/0.5$  Torr destilliert. Das Destillat wird mit Ether aufgenommen, und verbleibendes Diazabutadien bei  $-70^{\circ}\text{C}$  ausgefroren und abgetrennt. Das Produkt 35 enthält nach Aufreinigung noch 15 % Diazabutadien und ca. 5 % unbekannte Nebenprodukte.

Ausbeute: 1.2 g (11.4%)

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 7.31$  [d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz, N=CH],  $3.16$  [q, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, CH-CH<sub>2</sub>],  $1.46-1.31$  [m, 1H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>],  $1.28$  [s, 3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>],  $1.18$  [s, 9H, t-Bu],  $0.99$  [s, 9H, t-Bu]

**Zinn(II)bis[bis(trimethylsilyl)]amid 6**

Summenformel:  $C_{12}H_{36}N_2Si_4$  Molmasse: 439.12 g/mol

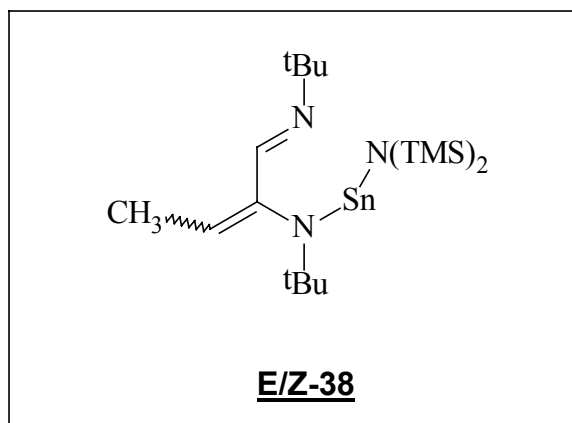
In einem 500 ml 3-Halskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wird 200 ml einer 1.6 molaren BuLi-Lösung in Hexan zu 0.32 mol ( 66 ml )  $(TMS)_2NH$  in Ether gelöst bei  $0^\circ C$  zugetropft, und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Bei  $-20^\circ C$  kristallisiert weißes  $LiN(TMS)_2$  aus welches abgetrennt und getrocknet wird. Anschließend werden 0.29 mol ( 49 g )  $LiN(TMS)_2$  in Ether gelöst, und langsam zu 0.145 mol ( 27.5 g ) wasserfreien  $SnCl_2$  in Ether suspendiert getropft. Die Reaktionslösung färbt sich orange und man läßt 2h rühren. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und das Produkt mit Hexan extrahiert. Nach Destillation des Metall(II)amides bei  $90^\circ C$ /ca 0.05 Torr erhält man einen orangefarbenen Feststoff. Ausbeute: 25 g ( 39 % );  $F_p = 37-38^\circ C$

$^1H$  NMR ( 300 MHz,  $C_6D_6$  )

$\delta = 0.28$  ( s, 36H,  $^3J(^1H, ^{29}Si) = 6.4$  Hz,  $NSi(CH_3)_3$  )

**Syntheseversuch von 2,3-Di-*tert*-butyl-3-ethyl-1,3,2-diazastannoliden 37 durch Umsetzung von 35 mit Zinn(II)bis[bis(trimethylsilyl)]amid**

6.6 mmol ( 1.38 g ) 1-*tert*-Butylimino-2-*tert*-butylamino-butan 35 werden zu einer Lösung von 6.6 mmol ( 3.05 g ) Zinn(II)bis[bis(trimethylsilyl)]amid 6 in 50 ml Hexan gegeben, und 1 Stunde bei RT gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und man erhält einen roten pastösen Feststoff. 37 ist nicht nachzuweisen. Das Hauptprodukt ist nicht isolierbar und vermutlich Verb.12b. Die Nebenprodukte wurden als E/Z-Gemisch identifiziert E/Z-38. (s.a. S. 30)



Summenformel:  $C_{18}H_{40}N_3Si_2Sn$  Molmasse: 473.52

Stereoisomer **A**: (74.6%)

$^1H$  NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ )

$\delta$  = 8.41 [s, 1H, **CH**], 5.0 [q, 1H,  $^3J_{H,H} = 7.8$  Hz,  $CH_3$ -**CH**], 1.87 [d, 3H,  $^3J_{H,H} = 7.8$  Hz,  $CH_3$ -CH], 0.41 [s, 18 H, (NSi(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)], 1.07 [s, 9H, t-Bu], 1.11 [s, 9H, t-Bu]

$^{119}Sn$ -NMR (111.9 MHz,  $C_6D_6$ ):

$\delta$  = 33.7

**Massenspektrum** (EI, 70 eV)

Fragment	m/z	Intensität (%)
$M^+$	474	19.3
$M^+$ - N(TMS) <sub>2</sub>	314	10.5
$M^+$ - Sn N(TMS) <sub>2</sub>	194	10.1
$M^+$ - Sn N(TMS) <sub>2</sub> -2H	192	100

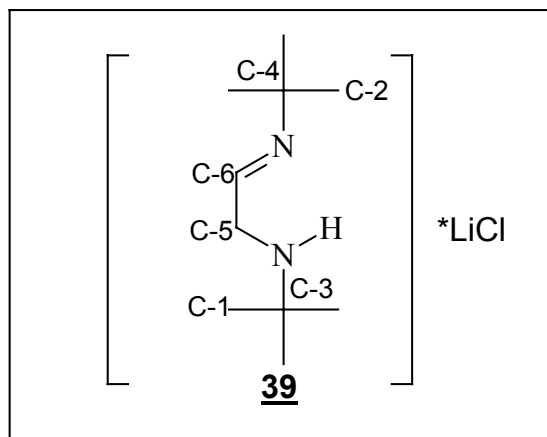
Stereoisomer **B**: (25.4%)

$^1H$  NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ )

$\delta$  = 8.47 [s, 1H, **CH**], 5.1 [q, 1H,  $^3J_{H,H} = 7.8$  Hz,  $CH_3$ -**CH**], 1.76 [d, 3H,  $^3J_{H,H} = 7.8$  Hz,  $CH_3$ -CH], 0.23 [s, 18 H, (NSi(**CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)], 1.14 [s, 9H, t-Bu], 1.12 [s, 9H, t-Bu]

$^{119}Sn$ -NMR (111.9 MHz,  $C_6D_6$ ):

$\delta$  = -14.9

**Kapitel 3.4.2****1-*tert*-Butylimino-2-*tert*-butylamino-ethan-LiCl-Komplex 39**

Summenformel:  $C_{10}H_{22}N_2 LiCl$  Molmasse: 212.75 g/mol

Zu 0.11 mol ( 18 g ) 1,3-Di-*tert*-butyl-diazabutadien gelöst in 150 ml THF werden 0.28 mol (1.96 g ) Lithiumstücke gebracht. Nach 2 Tagen Reaktion wird die Reaktionlösung filtriert und in einen Tropftrichter auf einem 500 ml Dreihalskolben, der mit 100 ml THF gefüllt ist, überführt. Unter Rühren werden kleine Mengen des gelösten Diazabutadien-Dilithiumsalzes in den Reaktionskolben getropft, und so lange trockenes Trimethylaminhydrochlorid hinzugegeben bis sich die Reaktionslösung gerade entfärbt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan versetzt, und filtriert. Im Filtrat wurden durch NMR-Spektroskopie die Nebenprodukte **36b**, **43** und **44** nachgewiesen. Der Filtrerrückstand wird mit Methylenchlorid oder Toluol aufgenommen um überschüssiges LiCl zu entfernen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und ein weißer Feststoff isoliert. Ausbeute: 7.6 g (29.5.6 %) ; Fp = 80 °C

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta$  = 7.67 [t, 1H,  $^3J_{HH} = 3.63$  Hz, N=CH], 3.36 [dd, 2H,  $^3J_{NH} = 7.26$  Hz,  $^3J_{HH} = 3.63$  Hz, CH-CH<sub>2</sub>], 1.32 [br, 1H, NH] 1.17 [s, 9H, t-Bu], 1.11 [s, 9H, t-Bu]

$^{13}C$  NMR (50.3 MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta$  = 28.9 [C-1], 57.5 [C-2], 51.0 [C-3], 29.8 [C-4], 46.7 [C-5], 157.3 [C-6]

$^{14}N$  NMR ( 21.68 MHz,  $C_6D_6$ ):

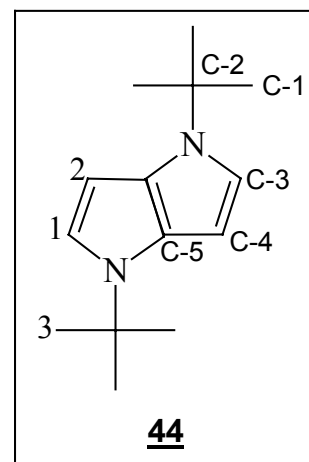
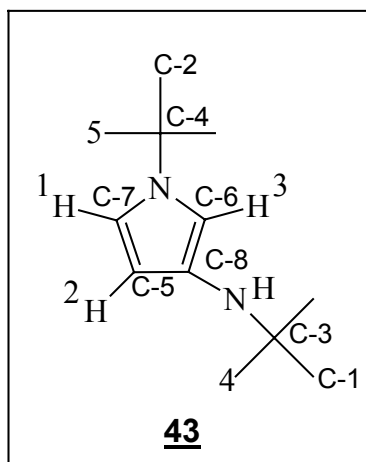
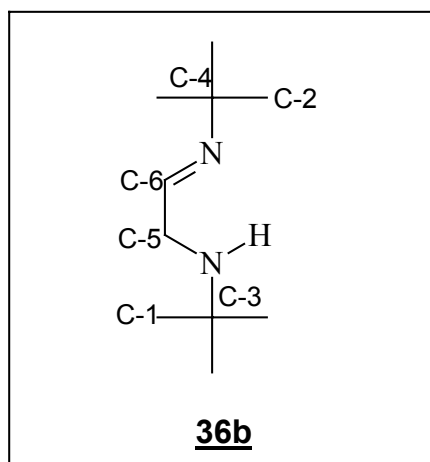
$\delta$  = - 43.8 [1N, C=N], -320.0 [1N, C-N]

**Elementaranalyse:**

$C_{10}H_{22}N_2 LiCl$  (212.75) Ber. C: 56.4 H: 10.3 N: 13.16 Li: 3.29

Gef. C: 53.3 H: 10.2 N: 12.0 Li: 3.10

**Isolierung von 1-*tert*-Butylimino-2-*tert*-butylamino-ethan 36b, ( 1-*tert*-Butyl-3-(*tert*-butylamino)pyrrol ) 43 und 1,4 Di-*tert*-butyl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrol 44**



Summenformel: C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>

Molmasse: 170.3 g/mol

Summenformel C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N

Molmasse: 194 g/mol

Summenformel: C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>

Molmasse: 218 g/mol

Das bei der Darstellung von 39 anfallende Hexan-Filtrat wird vom Lösemittel befreit, und der Rückstand bei 40°C im Vakuum destilliert. Im Destillat erhielt man die farblose Flüssigkeit 36b. Im Rückstand der Destillation erhielt man eine Mischung von 43 und 44 als gelbe Paste.

**1-*tert*-Butylimino-2-*tert*-butylamino-ethan 36b**

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 7.61 [t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.88 Hz, N=CH], 3.28 [d, 2H <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.88 Hz, CH-CH<sub>2</sub>], 1.19 [s, 9H, t-Bu], 1.13 [s, 9H, t-Bu]

<sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 29.1 [C-1], 56.7 [C-2], 50.5 [C-3], 29.4 [C-4], 47.9 [C-5], 157.9 [C-6]

GC-MS (EI, 70 eV)

R<sub>t</sub> = 9.9 min

Fragment	m/z	Intensität (%)
M <sup>+</sup>	170	51.9
M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub>	155	40.3
M <sup>+</sup> - <sup>t</sup> BuN	99	27.9
<sup>t</sup> BuNC <sup>+</sup> -1H	83	26.9
<sup>t</sup> Bu <sup>+</sup>	57	100

**IR** (Film)

$\nu[\text{cm}^{-1}] = 3311, 2967, 2891, 2858, 1670$

**( 1-*tert*-Butyl-3-(*tert*-butylamino)pyrrol ) 43**

**<sup>1</sup>H NMR** ( 300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> )

$\delta = 6.52$  [dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, H-1],  $6.00$  [dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, H-2],  $6.39$  [dd, 1H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, H-3],  $1.09$  [s, 9H, t-Bu],  $1.04$  [s, 9H, t-Bu]

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

$\delta = 29.9$  [C-1],  $30.6$  [C-2],  $51.8$  [C-3],  $54.1$  [C-4],  $106.8$  [C-5],  $111.1$  [C-6],  $115.6$  [C-7],  $129.0$  [C-8]

**GC-MS** (EI, 70 eV)

R<sub>t</sub> = 5.29 min

Fragment	m/z	Intensität (%)
M <sup>+</sup>	194	32.3
M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub>	179	40.2
M <sup>+</sup> - <sup>t</sup> BuN	123	50.0
C <sub>2</sub> H <sub>1</sub> NC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	82	100
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	41	35.0
<sup>t</sup> Bu <sup>+</sup>	57	22.0

**1,4 Di-*tert*-butyl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrol 43**

**<sup>1</sup>H NMR** ( 300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> )

$\delta = 6.74$  [d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.9 Hz, H-1],  $6.16$  [d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.9 Hz,],  $1.36$  [s, 18H, t-Bu]

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

$\delta = 29.1$  [C-1],  $55.0$  [C-2],  $119.2$  [C-3],  $92.1$  [C-4],  $128.3$  [C-5]

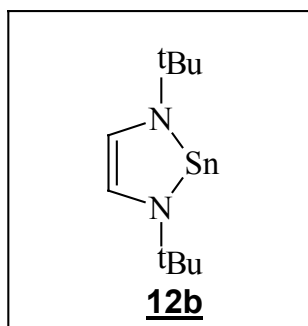
**GC-MS** (EI, 70 eV)

R<sub>t</sub> = 7.00 min

Fragment	m/z	Intensität (%)
M <sup>+</sup>	218	48.5
M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub>	203	40.2
M <sup>+</sup> - <sup>t</sup> Bu	162	3.9
M <sup>+</sup> -2 <sup>t</sup> Bu	102	100
<sup>t</sup> Bu <sup>+</sup>	57	7.8

### Kapitel 3.4.3

#### 2,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2-diazastannoliden 12b



Summenformel: C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>Sn Molmasse: 286.7 g/mol

4.7 mmol ( 1.0 g ) von **39** wurde in 30 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 3.8 mmol (1.65 g) Zinn(II)bis[bis(trimethylsilyl)]amid **6**, wurde die Lösung bei 40°C zwei Stunden gerührt. Anschließend wurde Toluol im Vakuum entfernt, und der Rückstand mit Hexan aufgenommen. Es wurde filtriert, und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Man erhielt einen dunkelroten pastösen Feststoff. Durch Umkristallisation konnte ein roter kristalliner Feststoff gewonnen werden. Eine vollständige Isolierung des Produktes ist nicht gelungen.

<sup>1</sup>H-NMR ( 200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> )

δ = 7.44 [s, 2H, *CH*], 1.41 [s, 18H, t-Bu]

<sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ = 33.9 [NCCH], 56.7 [NCCH<sub>3</sub>], 125.5 [=CH]

<sup>119</sup>Sn-NMR (111.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ = 237.0

<sup>15</sup>N-NMR (30.42 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

δ = - 111.9

- [1.] a) D. G. Leopold, K. K. Murray, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, 1048  
b) R. Srinivas, D. Bohme, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 13643  
c) G. A. McGibbon, A. C. Kingsmill, J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 222, 129  
d) P. C. Burgers, G. A. McGibbon, J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 224, 539
- [2.] a) T. Drahnak, J. Michl, R. J. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 5527  
b) G. Maier, J. Glatthaar, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.*, **1989**, 122, 2403  
c) M. Veith, E. Werle, R. Lisowski, R. Löppe, H. Schnöckel, *Chem. Ber.*, **1992**, 125, 1375
- [3.] Anthony J. Arduengo, Richard L. Harlow, Michael Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361-363
- [4.] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West; A.V. Belyakov, H.P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2691-2692
- [5.] W.A.Hermann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.R. Klingan, H. Bock, B. Soluki, M. Wagner, *Angew. Chemie*, **1992**, 104, 1489
- [6.] Anthony J. Arduengo, Jens R. Görlich und William J. Marschall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11027-11028
- [7.] M. Gynane, David H. Harris, Michael F. Lappert, Phillip P. Power, Pierre Riviere, Monique Riviere-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 2004-2009
- [8.] M. Veith, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **1975**, 14, 263
- [9.] Bernd Wrackmeyer, Carin Stader, Klaus Horchler, Hong Zhou, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 176, 205-214
- [10.] Holger Braunschweig, Babara Gerhus, Peter B. Hitchcock, Michael F. Lappert, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1995**, 621, 1922-1928
- [11.] Holleman – Wiberg, *Lerhrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, **1995**, pp 885
- [12.] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2260
- [13.] T.A. Albright, J.K. Burdett, M. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985
- [14.] Holleman – Wiberg, *Lerhrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, **1995**, pp 354
- [15.] E. A. Carter, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 998
- [16.] S. S. Krishnamurthy, *Curr. Sci.*, **1991**, 60, 619
- [17.] Wolfgang A. Herrmann und Christian Köcher, *Angew. Chemie*, **1997**, 109, 2256-2282
- [18.] D. A. Dixon., A. J. Arduengo, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 4180
- [19.] DFT = Dichtefunktionaltheorie
- [20.] A. J. Arduengo, H. V. Raïska Dias, David A. Dixon, Richard L. Harlow, W. T. Klooster, und T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 6812-6822
- [21.] Christian Boehme und Gernot Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2039-2046
- [22.] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Internat. Ed. Eng.*, **1984**, 23, 272
- [23.] Christorph Heinemann, Wolfgang A. Herrmann und Walter Thiel, *J. Organometal. Chem.*, **1994**, 475, 73-84

- [24.] Christorph Heinemann, Thomas Müller, Yitzhak Apeloig, und Helmut Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2023-2038
- [25.] A. J. Arduengo, Hans Bock, Han Chen, Michael Denk, David A. Dixon, Jennifer C. Green, Wolfgang A. Herrmann, Nancy L. Jones, Matthias Wagner und Robert West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 6641-6649
- [26.] Michael Denk, Jennifer C. Green, Nils Metzler und Matthias Wagner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 2405
- [27.] Marco V. Andreocci, Carla Caletti, und Stefano Stranges, *Z. Naturforschung*, **1990**, 46b, 39-46
- [28.] David H. Harris, Michael F. Lappert, J. Brian Pedley, und J. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 945-948
- [29.] Koopmans T., *Physica*, 1934, 1, 104
- [30.] E.O Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chemie*, **1964**, 76, 645
- [31.] E.O Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chemie*, **1974**, 86, 651
- [32.] Manfred Regitz, *Angew. Chemie*, **1996**, 108,791
- [33.] Dietrich Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1087-1094
- [34.] K.Öfele, *J. Organometal. Chem.*, **1968**, 12, 42
- [35.] E.D. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chemie*, **1994**, 106, 2253
- [36.] Anthony J. Arduengo, V. R. Dias, F. Davidson, Richard L. Harlow, Michael Kline, *J. Organometal. Chem.*, **1993**, 462, 13
- [37.] a) N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.*, **1995**, 128, 245  
b) A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1157
- [38.] Michael Denk, Randy Hayashi und Robert West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 33
- [39.] Review: M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, 85, 267
- [40.] M. Veith, *Z. Naturforschung*, **1978**, 33b, 1-6
- [41.] Bernd Wrackmeyer, Gerald Kehr, Hong Zhou und Saqib Ali, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 197,129-133
- [42.] Carin Stader, Bernd Wrackmeyer, *Z. Naturforschung*, **1988**, 43b, 707-714
- [43.] M. Veith, *Angew. Chemie*, **1987**, 99, 1
- [44.] Heindirk tom Dieck, M. Zettlitzer, *Chem. Ber.*, **1987**, 120, 795
- [45.] Heindirk tom Dieck, M. Sobova, T. Greiser, , *Z. Naturforschung*, **1981**, 86b, 823
- [46.] Bernd Wrackmeyer, *Annual Reports on NMR Spektroskopie*, Vol.38, 1990
- [47.] Ray Colton, Dainis Dakternicks, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 71, 101-107
- [48.] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin · New York
- [49.] Heindirk tom Dieck und Ingo Renk, *Chem. Ber.*, **1971**, 104, 92-107
- [50.] Heindirk tom Dieck und Reiner Diercks, *Angew. Chemie*, **1983**, 95, 801
- [51.] Johann T.B.H. Jastrzebski, Johannes M. Klerks, Gerhard van Koten und Kees Vrieze, *J. Organometal. Chem.*, **1981**, C49
- [52.] Harald Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme, New York · Stuttgart

- [53.] Michael Haaf, Andreas Schmiedl, Thomas A. Schmedake, Douglas R. Powell, A. J. Millevolte, Michael Denk, und Robert West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 12714-12719
- [54.] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533-3539
- [55.] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 12, 1827-1108
- [56.] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 7512-7516
- [57.] Heindirk tom Dieck und Erhard Haupt, *Chem. Ber.*, **1983**, 116, 1540-1546
- [58.] Pierre Duhamel, Jean-Yves Valnot, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1971**, 272, 966
- [59.] Heindirk tom Dieck, Barbara Bruder und Klaus-Dieter Franz, *Chem. Ber.*, **1983**, 116, 136-145
- [60.] Lutz Stamp und Heindirk tom Dieck, *J. Organometal. Chem.*, **1984**, 297-309
- [61.] M. Komatsu, S Tanaka, T. Mukai, *Tetrahedron Letters*, **1984**, 25, 5669
- [62.] Heindirk tom Dieck, Uwe Verfürth, Klaus Diblitz, Jens Ehlers und Gert Fendesak, *Chem. Ber.*, **1989**, 122, 129-131
- [63.] Horst Friebolin, *Ein und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, 1988
- [64.] D. T. Pegg, D. M. Doddrell, W. M. Brooks, und M. R. Bendail, *J. Magn. Reson.*, **1981**, 44, 32
- [65.] D. T. Pegg, D. M. Doddrell, W und M. R. Bendail, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 2745
- [66.] a) Bernd Wrackmeyer und Carin Stader, *Z. Naturforschung*, **1987**, 42b, 1515-1519  
b) Bernd Wrackmeyer und Jürgen Schiller, *Z. Naturforschung*, **1992**, 47b, 662-667
- [67.] a) G.A. Morris, und R. Freemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 760  
b) G.A. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 428  
c) G.A. Morris, *J. Magn. Reson.*, **1980**, 39, 163  
d) V. Gouron, B. Jousseume, M. Ratier, J.-C. Lartigue und M. Petraud, *Magn. Reson. Chem.*, 1990, 28, 755
- [68.] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, Stuttgart, 1996
- [69.] K. Horchler, C. Stader und B. Wrackmeyer, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 117, L39-L40
- [70.] Torgny Fjeldberg, Hakon Hope, Michael F. Lappert, Phillip P. Power und Andrew J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 639-641
- [71.] a) Arthur J. Ashe, Robert R. Sharp und John W. Tolan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 5451  
b) Arthur J. Ashe, *Top. Curr. Chem.*, 105, **1982**, 125
- [72.] D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.*, **2000**, in press
- [73.] Claire J. Carmalt, Viviana Lomeli, Brian G. McBurnett und Alan H. Cowley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 2095
- [74.] R. J. Batchelor, J. N. Ruddick, J.R. Sams and F. Aubke, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 1414
- [75.] F. Kayser, M. Biesemann, M. Gielen und R. Willem, *Physical Organometallic Chemistry Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry*, Vol.1, pp. 45-86, London, 1996

Herzlichen Dank an folgende Personen:

Frau Daniela Baum für Korrekturlesen

Frau Dahme für die Aufnahme mehrerer IR-Spektren

Herrn Dr. Jörg Daniels für die Messung der Kristallstruktur

Herrn PD Dr. D. Gudat für die Messung der 2D-HMQC-Spektren

Frau Nicole Heyne für die Messung der  $^{13}\text{C}$ -Spektren am AC-200

Herr Dr. Wilfried Hoffbauer für die Messung der CP/MAS-Spektren

Frau Knopp und Frau Dr. Rings für ICP-OES-Analysen

Frau Karin Prochnicki für die  $^{119}\text{Sn}$ -Messungen

Herrn Andreas Schneider für die GC-MS-Analysen

Herrn Jürgen Tirre für die MS-Spektren

meinen Laborkollegen A. Haghverdi, S.Höp, G. Schröder und L. Szarvas für  
theoretische und praktische Tips