Cyclische Diazastannylene, XVI [1]
Ringe und Käfige mit Ge(II), Sn(II) und Pb(II)

Cyclic Diazastannylenes, XVI [1]

Rings and Cages with Ge(II), Sn(II) and Pb(II)

M. Veith* und M. Grosser

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

Z. Naturforsch. **37b**, 1375–1381 (1982); eingegangen am 30. Juni 1982

Molecular Ge(II)-, Sn(II)- and Pb(II)-Compounds, Four-Membered Rings, Cubane-Like Cages, Synthesis, Reactivity

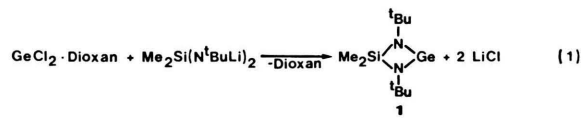
1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ^2-diazasilagermetidine (**1**) and its lead analogue (**3**), which have been synthesized from the dichlorides of germanium and lead and the dilithium salt of bis(*tert*-butylamino)dimethylsilane, are compared with the corresponding tin compound **2** in their reactivity towards *tert*-butylamine. There is a clear dependence of the reaction rate on the nature of the element. The norcubane-like cage $Ge_3(N^tBu)_4H_2$ (**5a**) and the cubane-like cages $Ge_4(N^tBu)_4$ (**6a**) and $Pb_4(N^tBu)_4$ (**6c**) result from these reactions. When **3** is treated with bis(methylamino)dimethylsilane, $[(Me_2Si)_2(MeN)_3Pb]_n$ (**7**) precipitates from the reaction mixture. $Sn_3(N^tBu)_4H_2$ (**5b**) can be transformed into $Sn_3(N^tBu)_4Ge$ (**8a**) and $Sn_3(N^tBu)_4Pb$ (**8b**) when heated at high temperatures with **1** or **3**, respectively. In these polycyclic compounds two low-valent elements of group IV are simultaneously present in one cage unit. As can be shown, **8b** is less stable to bond cleavage than **8a** and undergoes redistribution reactions at elevated temperatures to form $Sn_4(N^tBu)_4$ (**6b**), $Sn_2Pb_2(N^tBu)_4$ (**9**), $SnPb_3(N^tBu)_4$ (**10**) and $Pb_4(N^tBu)_4$ (**6c**).

Einleitung

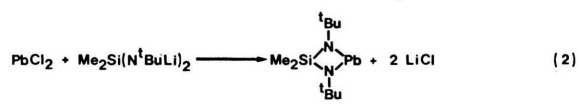
Zweiwertiges Zinn läßt sich leicht in einen viergliedrigen Ring einbauen, der in α-Stellung zum Zinnatom zwei basische Stickstoffatome enthält, die ihrerseits über eine Dimethylsilylgruppe verbunden sind [2]. Bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden an den Stickstoffatomen entstehen monomere Moleküle, die als polyfunktionelle Lewis-Säure-Base-Einheiten über eine große Vielfalt von Reaktionsmöglichkeiten verfügen [3]. In folgendem Beitrag stellen wir zu den cyclischen Diazastannylenen analoge Germylene und Plumbylene vor und untersuchen deren Reaktivität gegenüber primären Aminen. Durch Vergleich mit den entsprechenden Reaktionen des Stannylens [4] versuchen wir die Faktoren zu bestimmen, die den Reaktionsablauf beeinflussen.

Darstellung und Eigenschaften von 1.3-Di-*tert*-butyl-2.2-dimethyl-1.3.2.4λ^2-diazasilagermetidin bzw. -diazasilaplumbetidin

Analog zur Darstellung von 1.3-Di-*tert*-butyl-2.2-dimethyl-1.3.2.4λ^2-diazasilastannetidin (**2**) [2] lassen sich die entsprechenden Ringe mit Ge(II) (**1**) und Pb(II) (**3**) durch Umsetzung der Elementhalogenide mit dem Dilithiumsalz von Bis-(*tert*-butylamino)dimethylsilan in Diethylether als Lösungsmittel gewinnen (Gleichungen (1) und (2)).



(1)



(2)

Me = CH_3, ^{t}Bu = $C(CH_3)_3$

Die Ausbeuten an den Cyclen **1** und **3** sind hoch. Die Produkte lassen sich durch einfache Destillation (**1**) oder Kristallisation (**3**) rein erhalten. Setzt man an Stelle des Dioxankomplexes von Germaniumdichlorid das leichter zugängliche Diiodid [5] ein, so werden die Ausbeuten an **1** drastisch erniedrigt (etwa 10%). Einige physikalische Eigenschaften von **1** und **3** sind zusammen mit denen von **2** in Tab. I zusammengestellt. Alle drei Verbindungen **1**, **2** und **3** sind in Benzol monomer und zeichnen

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Veith.
0340–5087/82/1100–1375/$ 01.00/0

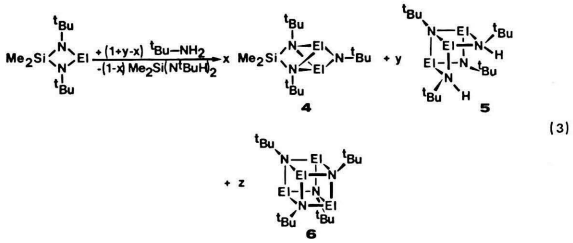
sich durch Farbigkeit aus: je schwerer das niederwertige Element, um so langwelliger erscheint die farbgebende Absorption. Beim Phasenübergang von flüssig nach fest tritt bei allen Verbindungen eine Farbverschiebung auf. Es ist nicht auszuschließen, daß bei **1** und **3**, ebenso wie für **2** schon nachgewiesen, bei diesem Phasenübergang eine Strukturänderung auftritt (**2** ist in der Schmelze monomer und dimerisiert im Kristall [6, 7]). Ähnliche Beobachtungen in bezug auf die Abhängigkeit der Farbigkeit vom Element sind von M. F. Lappert *et al.* bei der entsprechenden Reihe $((Me_3Si)_2CH)_2El$ (El = Ge, Sn und Pb) gemacht worden [8]. Die ^{1}H–NMR-Spektren von **1**, **2** und **3** entsprechen sich und dokumentieren nochmals die C_{2v}-Symmetrie der monomeren Cyclen (Tab. I).

Zur Umsetzung von 1 und 3 mit *tert*-Butylamin: Darstellung von Molekülkäfigen mit Ge(II) und Pb(II)

2 setzt sich mit *tert*-Butylamin zu einer Reihe von Molekülkäfigen um, die ihre Entstehung alle dem gemeinsamen Prinzip verdanken, daß das bei dieser Reaktion als kurzlebige Zwischenstufe auftretende Iminostannylen {R–NSn} sich durch Anlagerung oder „Oligomerisation" absättigt [4]. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten und der verschiedenen Atomradien von Ge, Sn und Pb war von vorne herein zu erwarten, daß sich **1**, **2** und **3** in ihrer Reaktivität gegenüber *tert*-Butylamin unterscheiden sollten.

Diese Prognosen werden durch das Experiment bestätigt. Während **1** deutlich langsamer mit *tert*-Butylamin reagiert als **2** bzw. durch Temperaturerhöhung aktiviert werden muß, setzt sich **3** bei Zimmertemperatur spontan mit dem Amin um. In Tab. II sind die Verhältnisse zum Vergleich übersichtlich zusammengestellt, wobei die allgemeine Gleichung (3) als Referenz gilt (Formalladungen, die durch Donor-Acceptorbindungen entstehen, sind hier wie auch in den folgenden Gleichungen weggelassen).

Man stellt fest, daß in Abhängigkeit des Elements El nicht nur unterschiedliche Reaktivitäten auf-



(3)

Tab. I. Einige physikalische Daten der Ringverbindungen **1**, **2** [2] und **3**.

	$Me_2Si(N^tBu)_2Ge$ (**1**)	$Me_2Si(N^tBu)_2Sn$ (**2**)	$Me_2Si(N^tBu)_2Pb$ (**3**)
Molmasse	273,0	319,1	407,6
Aggregation in gasförmiger und flüssiger Phase	monomer	monomer	monomer
Sdp. (°C/0,1 Torr)	40	56	–
Schmp. (°C)	— 29	5	85
ϱ (g/cm^3) bei 20 °C	1,09	1,24	–
Farbe der Flüssigkeit	gelb	rot	tiefrot
Farbe des Festkörpers	farblos	gelb[a], orange[b]	gelb
^{1}H–NMR in Benzol (δ-Werte, Integrationen in Klammern, ppm)	0,33 (1,0); 1,20 (3,0)	0,37 (1,0); 1,21 (3,0)	0,39 (1,0); 1,21 (3,0)

[a] Trikline Phase [6]; [b] monokline Phase [7].

Tab. II. Zur Reaktion von $Me_2Si(N^tBu)_2El$ (El = Ge (**1**), Sn (**2**) und Pb (**3**)) mit *tert*-Butylamin (vgl. auch Gleichung (3)).

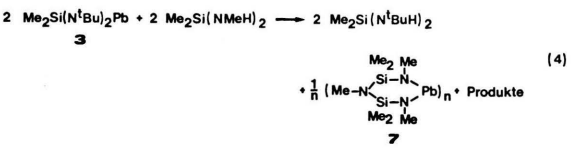
El	Reaktionstemperatur (°C)	Reaktionszeit (für mind. 50% Umsatz)	Produkte	Molare Koeffizienten der Produkte bezogen auf Gl. (3)
Ge	70	5 d	**5a**	$x = 0$; $y = 0{,}33$; $z = 0$
Ge	200	12 h	**6a**	$x = y = 0$; $z = 0{,}25$
Sn	45	2 h	**4b, 5b**	$x = y = 0{,}20$; $z = 0$
Sn	200	1 h	**6b**	$x = y = 0$; $z = 0{,}25$
Pb	25	0,5 h	**6c**	$x = y = 0$; $z = 0{,}25$

treten, sondern daß auch das Produktspektrum unterschiedlich ausfällt. Während das cubanartige Molekül **6** im Fall von El = Ge oder Sn nur unter drastischen Bedingungen zugänglich ist, entsteht es bei El = Pb schon bei Zimmertemperatur. Auch fällt auf, daß sich neben **5** auch **4** bildet, setzt man die zinnhaltige Verbindung **2** bei 45 °C mit *tert*-Butylamin um, während im Falle der Verbindung **1** bei milden Bedingungen ausschließlich **5** entsteht. Beide Ergebnisse lassen sich mit dem einfachen Bild der unterschiedlich großen Atomradien befriedigend erklären: ist der Element-Stickstoff-Abstand genügend groß, so fällt der sterische Einfluß der *tert*-Butylgruppen weniger ins Gewicht, und die äußerst reaktiven Teilchen {R–NEl:} reagieren untereinander (El = Pb). Bei kleiner werdendem El–N-Abstand wird diese Reaktion sterisch immer ungünstiger und die instabile Zwischenstufe reagiert mit anderen in der Lösung befindlichen Teilchen wie z. B. mit der cyclischen Ausgangsverbindung (Bildung von **4**) oder mit *tert*-Butylamin (Bildung von **5**) (El = Sn). Die letzteren alternativen Reaktionswege werden zu Gunsten der Bildung von **5** dann bei besonders kleinem Ge–N-Abstand nochmals differenziert.

Die cubanartigen Systeme (^{t}Bu–NGe)$_4$ (**6a**) und (^{t}Bu–NPb)$_4$ (**6c**) sowie das norcubanartige (^{t}Bu–N)$_4$H$_2$Ge$_3$ (**5a**) lassen sich über Analysen, Molmassen (in Benzol), Massenspektren und ^{1}H–NMR-Spektren einwandfrei charakterisieren. Die Strukturbestimmung an (^{t}Bu–NSn)$_4$ (**6b**) bestätigt die verzerrt würfelförmige Struktur des Sn$_4$N$_4$-Gerüstes [9]. Das ^{1}H–NMR-Spektrum von **5a** zeigt ein besonderes Temperaturverhalten, ähnlich der entsprechenden Zinnverbindung **5b** [4, 10]. Bei höherer Temperatur muß man auf Grund des Spektrums annehmen, daß die zwei Wasserstoffatome auf drei Stickstoffatome gleichmäßig verteilt sind, was zu einer C_{3v}-Symmetrie des Moleküls **5a** führt (dynamischer Platzwechsel der H-Atome). Bei tieferer Temperatur kann dieser Prozeß in Bezug auf die NMR-Zeitskala angehalten werden, und das ^{1}H–NMR-Spektrum von **5a** zeigt nur noch C_s-Symmetrie an (siehe Experimenteller Teil).

Zur Umsetzung von 3 mit Bis(methylamino)dimethylsilan

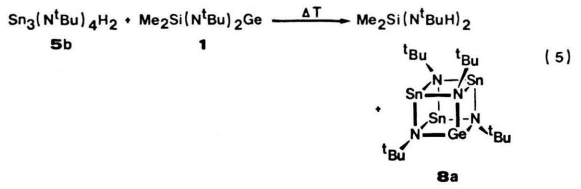
Setzt man das cyclische Diaminostannylen **2** anstatt mit einem primären Amin mit Bis(methylamino)dimethylsilan um, das an zwei über Silicium verknüpften Stickstoffatomen jeweils ein Wasserstoffatom trägt, so erfolgt unter Abspaltung von Bis-(*tert*-butylamino)dimethylsilan eine „Umaminierung" mit teilweise gleichzeitiger „Kondensation" von zwei Bis(methylamino)dimethylsilaneinheiten und Bildung des Tricyclus (Me$_2$Si)$_2$(N–Me)$_5$Sn$_2$ [11]. Die analoge Reaktion mit dem Plumbylen **3** ist nicht nur etwas unübersichtlicher, sondern führt zumindest teilweise auch zu anderen Produkten (Gleichung (4)).



Als isolierbare bleihaltige Verbindung erhält man in etwa 60% Ausbeute den Cyclus **7** neben Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilan, nicht identifizierbaren Nebenprodukten und metallischem Blei. Die Zusammensetzung von **7** folgt aus der Elementaranalyse sowie dem ^{1}H–NMR-Spektrum, das für den Me$_7$N$_3$Si$_2$-Liganden C_s-Symmetrie anzeigt. Wegen der Schwerlöslichkeit von **7** lassen sich keine Molmassenbestimmungen durchführen, die Zahl n ist also unbestimmt. Man kann jedoch davon ausgehen, daß das Bleiatom durch zusätzliche Donorbindungen eine höhere Koordinationszahl als 2 erreicht, entweder intramolekular über das zum Bleiatom γ-ständige Stickstoffatom ($n = 1$) oder intermolekular über die α-Stickstoffatome (im letzteren Fall ist $n > 1$). Auf Grund möglicher Bindungsfluktuationen innerhalb von **7** (vgl. auch [11]) läßt sich das ^{1}H–NMR-Spektrum zur Strukturbeschreibung nur mit Vorbehalt heranziehen. Wie bei der entsprechenden Reaktion von **2** [11] kondensiert im Laufe der Umsetzung (4) das Bis(methylamino)dimethylsilan zu dem Liganden –N(Me)–Si(Me)$_2$–N(Me)–Si(Me)$_2$–N(Me)–, der in **7** enthalten ist.

Cubanartige Käfigmoleküle mit verschiedenartigen Elementen der 4. Hauptgruppe

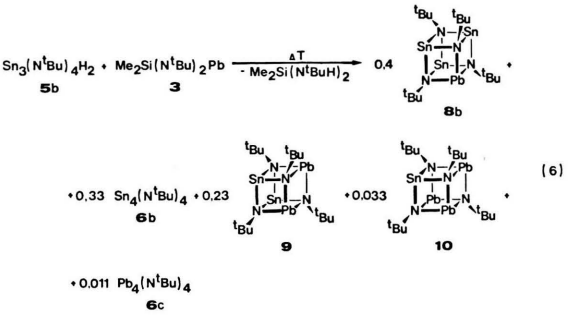
Durch Umsetzung von **1** mit dem norcubanartigen Käfigsystem **5b** gelingt es, bei höheren Temperaturen die „fehlende Ecke" des Gerüst-Würfels aufzufüllen und somit zum Käfig **8a** zu gelangen. Diese Reaktion (Gleichung (5)), die wir schon zur Darstellung von **6b** erfolgreich benutzt haben [4], stellt formal eine Umaminierung dar.



Das ^{1}H–NMR-Spektrum von **8a** besteht im Einklang mit der C_{3v}-Symmetrie des Moleküls aus zwei Resonanzlinien im Integrationsverhältnis 3:1. Alle analytischen und physikalischen Daten belegen die Zusammensetzung und die Ähnlichkeit von **8a** mit den verwandten Käfigsystemen **6a,b,c**.

Führt man die entsprechende Reaktion von **5b** mit der Bleiverbindung **3** durch, so erhält man eine kristalline Substanz, deren analytische C-, H- und N-Werte recht gut mit Zahlen übereinstimmen, die man für die Verbindung $Sn_3Pb(N^tBu)_4$ (**8b**) berechnen kann. Das ^{1}H–NMR-Spektrum dieser kristallinen Verbindung enthält aber im Unterschied zum Spektrum von **8a** eine größere Anzahl von Resonanzsignalen, was nicht mit einer einheitlichen Substanz erklärt werden kann. Das Massenspektrum (Abb. 1) zeigt deutlich, daß bei der Reaktion von **5b** mit **3** mehrere unterschiedliche Käfigmoleküle entstanden sind, was schließlich zur Formulierung nach Gleichung (6) führt.

Das Produktgemisch von **8b**, **6b**, **9**, **10** und **6c** läßt sich weder durch Sublimation noch durch fraktionierte Kristallisation trennen. Wie die in Gleichung (6) aus dem Massenspektrum bestimmten molaren Koeffizienten belegen, erhält man **10** und **6c** nur in äußerst kleinen Anteilen, so daß sich das ^{1}H–NMR-Spektrum des Substanzgemisches mit den Signalen der Verbindung **8b**, **6b** und **9** interpretieren läßt (Experimenteller Teil).



Die größere Produktvielfalt bei Reaktion (6) im Vergleich zu (5) wird offenbar durch die im Vergleich zur Ge–N- und Sn–N- schwächere Pb–N-Bindung ausgelöst. Bei der hohen Reaktionstemperatur von 210 °C ist **8a** gegenüber „Ligandenverteilungsreaktionen" stabil, während **8b** aufbricht: neben den bleireicheren Polycyclen **9**, **10** und **6c** entsteht im selben Maße die allein Zinn enthaltende Verbindung **6b**. Das Gleichungssystem (7) faßt die Befunde zusammen; addiert man entsprechend den Molaritäten von Gleichung (7) die molaren Koeffizienten von Gleichung (6), so erkennt man, daß die Menge an **6b** und die von **9**, **10** und **6c** sich entsprechen (0,23 + 2·0,033 + 3·0,011 = 0,329).

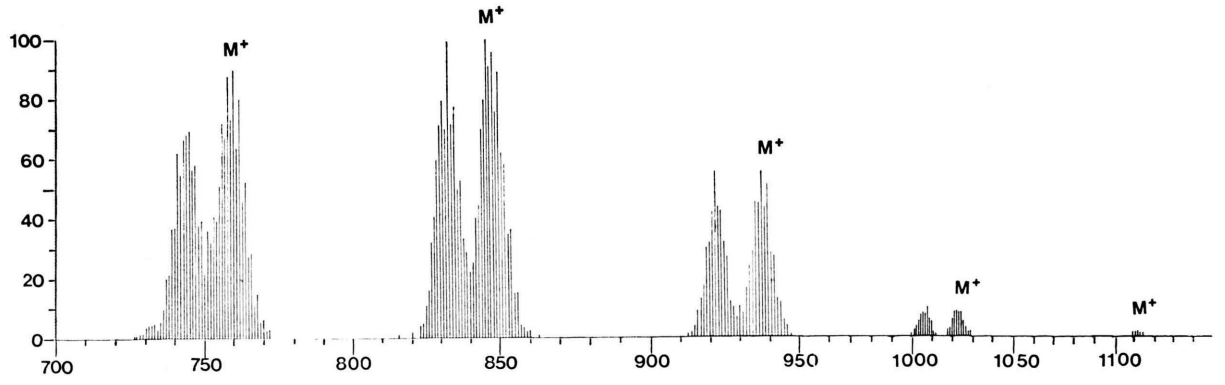
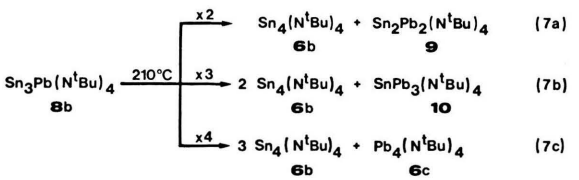


Abb. 1. Massenspektrum des kristallinen Produktgemisches von Umsetzung (6): die aus verschiedenen Isotopenkombinationen bestehenden Molekülpeaks der Käfigsysteme **6b**, **8b**, **9**, **10** und **6c** sind mit (M^+) gekennzeichnet. Die ersten vier Signalberge werden jeweils von Massen begleitet, die eine Methylgruppe weniger besitzen als das Molekül ($M-CH_3^+$).



Wie weiterhin aus Gleichung (6) zu entnehmen ist, ist die Neuverteilung der Käfigbausteine entsprechend (7a) unter den Reaktionsbedingungen etwa siebenmal so wahrscheinlich wie nach (7b), und diese letztere Reaktion tritt offenbar nochmals dreimal so häufig auf, wie die nach (7c).

In den Polycyclen **8a**, **8b**, **9** und **10** sind erstmals verschiedenartige niederwertige Elemente der 4. Hauptgruppe in einem gemeinsamen Käfigsystem enthalten. Es bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten, nach Bedingungen zu suchen, die die Produktvielfalt der Reaktion (6) eingrenzt und damit die Isolierung bestimmter Elementzusammenstellungen ermöglicht. Andererseits zeigen die vorliegenden Ergebnisse, daß besonders die bleihaltigen Polycyclen sich für Elementaustauschreaktionen eignen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter N_2-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die ^{1}H–NMR-Spektren wurden auf einem 90 MHz-Gerät der Firma Bruker bzw. einem 60 MHz-Gerät der Firma Hitachi-Perkin-Elmer (R-24B) und die Massenspektren auf einem MAT CH-7 Gerät der Firma Varian erhalten. Die C,H,N-Analysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, angefertigt.

1.3-Di-tert-butyl-2.2-dimethyl-1.3.2.4λ²-diazasilagermetidin (**1**)

Zu 14,6 g (0,063 mol) des Dioxankomplexes von Germaniumdichlorid [12] in 60 ml absolutem Dioxan wird eine 0,063 molare Lösung des Dilithiumsalzes von Dimethyl-N,N′-bis(*tert*-butyl)silazan [2] in Diethylether/Hexan langsam zugetropft. Nach zweistündigem Rühren unter Rückfluß hat sich die Lösung rot gefärbt; man läßt das gebildete Lithiumchlorid absitzen, pipettiert die überstehende Lösung ab und wäscht das Lithiumchlorid viermal mit 25 ml Diethylether. Die Lösungsmittel werden abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Bei 45 °C/0,1 Torr kondensieren 15,6 g (91%) der leuchtend gelben Flüssigkeit **1**.

$C_{10}H_{24}N_2SiGe$ (272,99)

Ber. C 44,00 H 8,86 N 10,26,
Gef. C 43,24 H 8,75 N 10,20.

Molmasse, kryoskopisch in Benzol: 295. Massenspektrum

($C_{10}H_{24}N_2{}^{28}Si^{74}Ge$) *m/e* 274 ($M^+$)

^{1}H–NMR-Spektrum siehe Tab. I!

1.3-Di-tert-butyl-2.2-dimethyl-1.3.2.4λ²-diazasilaplumbetidin (**3**)

Zu einer Aufschlemmung von 5,8 g (0,021 mol) Bleidichlorid in 20 ml Diethylether wird eine 0,021 molare Lösung des Dilithiumsalzes von Dimethyl-N,N′-bis (*tert*-butyl)silazan [2] langsam hinzugetropft und anschließend 2 h unter Rückfluß und Rühren gekocht. Nach Abfiltrieren vom Lithiumchlorid wird die rot gefärbte Lösung eingeengt: Es fallen gelbe Kristelle aus, die aus Diethylether umkristallisiert werden. Ausbeute: 6,7 g (78%) an **3**.

$C_{10}H_{24}N_2SiPb$ (407,59)

Ber. C 29,47 H 5,94 N 6,87,
Gef. C 30,85 H 6,12 N 7,04.

Molmasse, kryoskopisch in Benzol: 425. Massenspektrum

($C_{10}H_{24}N_2{}^{28}Si^{208}Pb$) *m/e* 408 ($M^+$)

^{1}H–NMR-Spektrum siehe Tab. I!

2.4.6.7-Tetra-tert-butyl-7-aza-2.4.6-triazonia-1λ³, 3λ³, 5λ³-trigermatatricyclo[3.1.1.0³,⁶]heptan (**5a**)

Zu 0,5 ml (0,0019 mol) 1.3-Di-*tert*-butyl-2.2-dimethyl-1.3.2.4λ²-diazasilagermetidin (**1**) werden 0,27 ml (0,0025 mol) *tert*-Butylamin in 4 ml Toluol gegeben. Das Gemisch wird 5 d bei 70 °C gerührt. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile kristallisieren 0,1 g (30%) farbloser Kristalle von **5a**, die bei 143 °C schmelzen.

$C_{16}H_{38}N_4Ge_3$ (504,28)

Ber. C 38,11 H 7,60.
Gef. C 37,01 H 7,54.

Massenspektrum ($C_{16}H_{38}N_4{}^{72}Ge_2{}^{74}Ge$) *m/e* 504 ($M^+$)
^{1}H–NMR in d_8-Toluol (δ-Werte, Integrationen in Klammern):

260 K: 1,28(2,0), 1,41(1,0), 1,42(1,0) ppm
280 K: 1,29(2,0), 1,40(1,0), 1,42(1,0) ppm
300 K: 1,29(2,0), 1,40(1,0), 1,43(1,0) ppm
320 K: 1,34(3,0) 1,43(1,0) ppm
340 K: 1,37(3,0) 1,44(1,0) ppm.

1.3.5.7-Tetra-tert-butyl-1.3.5.7-tetraazonia-2λ³, 4λ³, 6λ³, 8λ³-tetragermatapentacyclo [4.2.0.0²,⁵.0³,⁸.0⁴,⁷] octan (**6a**)

Zu 0,5 ml (0,0019 mol) 1.3-Di-*tert*-butyl-2.2-dimethyl-1.3.2.4λ²-diazasilagermetidin (**1**) in 4 ml Toluol werden 0,4 ml (0,0038 mol) *tert*-Butylamin gegeben. Das Gemisch wird im Bombenrohr bei 190 °C *ca.* 16 h erhitzt. Nach dem Abziehen flüchtiger Bestandteile verbleibt ein farbloser Festkörper, der aus Toluol umkristallisiert werden kann. Ausbeute: 0,18 g (65%) an kristallinem **6a**, das bei 246 °C schmilzt und ab 180 °C/0,01 Torr sublimiert.

$C_{16}H_{36}N_4Ge_4$ (574,85)

Ber. C 33,43 H 6,31 N 9,75,
Gef. C 32,41 H 6,35 N 9,87.

Molmasse, kryoskopisch in Cyclohexan: 572. Massenspektrum

($C_{16}H_{36}N_4{}^{72}Ge_2{}^{74}Ge_2$) *m/e* 576 ($M^+$)

^{1}H–NMR in Benzol (δ-Wert): 1,43 ppm (singulett).

1.3.5.7-Tetra-tert-butyl-1.3.5.7-tetraazonia-2λ³, 4λ³, 6λ³, 8λ³-tetraplumbatapentacyclo[4.2.0.0²,⁵.0³,⁸.0⁴,⁷] octan (**6c**)

Zu 3 g (0,0074 mol) 1.3-Di-*tert*-butyl-2.2-dimethyl-1.3.2.4λ²-diazasilaplumbetidin (**3**) in 5 ml Toluol werden 0,78 ml (0,0074 mol) *tert*-Butylamin zugetropft und kurz aufgekocht. Das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile werden abkondensiert und der verbleibende Feststoff aus Toluol umkristallisiert. 1,6 g (80%) gelbfarbene Kristalle (**6c**) können gewonnen werden, die bei 210 °C beginnen sich zu zersetzen.

$C_{16}H_{36}N_4Pb_4$ (1113,25)

Ber. C 17,26 H 3,26 N 5,03,
Gef. C 17,50 H 3,46 N 5,01.

Molmasse, kryoskopisch in Benzol: 1102. Massenspektrum

($C_{16}H_{36}N_4{}^{207}Pb_2{}^{208}Pb_2$) *m/e* 1114 ($M^+$)

^{1}H–NMR in Benzol (δ-Wert): 1,19 ppm (singulett).

1.2.2.3.4.4.5-Heptamethyl-1.3.5-triaza-2.4-disila-6λ²-plumbacyclohexan (**7**)

Bei 0 °C werden auf 3 g (0,0074 mol) 1.3-Di-*tert*-butyl-2.2-dimethyl-1.3.2.4λ²-diazasilaplumbetidin (**3**) in 20 ml Toluol 0,88 g (0,0074 mol) Bis(methylamino)dimethylsilan [13] in 5 ml Toluol langsam unter Rühren zugetropft. Innerhalb 1 h wird auf Zimmertemperatur erwärmt, von ausgefallenem Blei und Niederschlag filtriert und anschließend kristallisiert. Aus der Lösung, die 1,4 g (95%) Bis(*tert*-butyl-amino)dimethylsilan enthält, gewinnt man 1,8 g (60%) farbloser Kristalle von **7** mit Schmp. von 218 °C.

$C_7H_{21}N_3Si_2Pb$ (410,64)

Ber. C 20,47 H 5,15 Pb 50,46,
Gef. C 19,56 H 4,89 Pb 49,90.

^{1}H–NMR in d_8-Toluol (δ-Werte, Integrationen in Klammern):

0,19 (4,0); 2,61 (1,0); 3,21 (2,0) ppm.

1.3.5.7-Tetra-tert-butyl-1.3.5.7-tetraazonia-2λ³-germata-4λ³, 6λ³, 8λ³-tristannatapentacyclo [4.2.0.0²,⁵.0³,⁸.0⁴,⁷] octan (**8a**)

Zu 0,4 g (0,0006 mol) 2.4.6.7-Tetra-*tert*-butyl-7-aza-2.4.6-triazonia-1λ³,3λ³,5λ³-tristannatatricyclo [3.1.1.0³,⁶]heptan (**5b**) [4] in 3 ml Toluol werden 0,3 ml (0,0012 mol) 1.3-Di-*tert*-butyl-2.2-dimethyl-1.3.2.4λ²-diazasilagermetidin (**1**) gegeben und in einem Bombenrohr während 15 h auf 190 °C erhitzt. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird der zurückbleibende Festkörper aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 0,25 g (60%) an gelbem **8a**, das bei 262 °C schmilzt.

$C_{16}H_{36}N_4GeSn_3$ (713,15)

Ber. C 26,95 H 5,09 N 7,86,
Gef. C 27,96 H 5,27 N 7,60.

Massenspektrum ($C_{16}H_{36}N_4{}^{72}Ge^{118}Sn^{120}Sn_2$) *m/e* 714 ($M^+$)

^{1}H–NMR in Benzol (δ-Werte, Integrationen in Klammern):

1,42 (1,0); 1,45 (3,0) ppm.

Umsetzung von 2.4.6.7-Tetra-tert-butyl-7-aza-2.4.6-triazonia-1λ³.3λ³.5λ³-tristannatatricyclo[3.1.1.0³,⁶]-heptan (**5b**) *mit 1.3-Di-tert-butyl-2.2-dimethyl-1.3.2.4λ²-diazasilaplumbetidin* (**3**)

0,32 g (0,0005 mol) **5b** und 0,22 g (0,0005 mol) **3** werden in 4 ml Toluol in einem Bombenrohr 20 h auf 210 °C erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und flüchtiger Bestandteile wird aus Toluol umkristallisiert bzw. bei 60 °C/10^{-5} Torr sublimiert. Das erhaltene Kristallgemenge hat folgende Daten:

Ber. für 0,329 · $C_{16}H_{36}N_4Sn_4$ (759,25) +
0,398 · $C_{16}H_{36}N_4Sn_3Pb$ (847,77) +
0,229 · $C_{16}H_{36}N_4Sn_2Pb_2$ (936,29) +
0,0329 · $C_{16}H_{36}N_4SnPb_3$ (1024,81) +
0,01096 · $C_{16}H_{36}N_4Pb_4$ (1113,33)

Ber. C 22,86 H 4,32 N 6,66,
Gef. C 23,68 H 4,64 N 6,77.

Massenspektrum (siehe auch Abb. 1) (M^+, Peak höchster Intensität):

($C_{16}H_{36}N_4{}^{118}Sn_2{}^{120}Sn_2$) *m/e* 760;
($C_{16}H_{36}N_4{}^{118}Sn_2{}^{120}Sn^{208}Pb$) *m/e* 848;
($C_{16}H_{36}N_4{}^{118}Sn^{120}Sn^{206}Pb^{208}Pb$) *m/e* 936;
($C_{16}H_{36}N_4{}^{118}Sn^{206}Pb^{208}Pb_2$) *m/e* 1024;
($C_{16}H_{36}N_4{}^{206}Pb_2{}^{208}Pb_2$) *m/e* 1112.

Die beobachteten Isotopenmuster stimmen mit berechneten überein. Die ersten vier Molekülpeaks sind jeweils begleitet von der Masse $(M–CH_3)^+$.

^{1}H–NMR-Spektrum des Kristallgemisches in Benzol (δ-Werte, Integrationen in Klammern):

1,19 (1,0); 1,32 (3,06); 1,45 (1,02); 1,47 (3,19); 1,55 (1,0) ppm.

Zuordnung der Resonanzsignale:

9 ($C_{16}H_{36}N_4Sn_2Pb_2$): 1,19 und 1,55 ppm;
10 ($C_{16}H_{36}N_4SnPb_3$): 1,32 und 1,45 ppm;
6b ($C_{16}H_{36}N_4Sn_4$) [4]: 1,47 ppm.

Molverhältnis von **10**:**9**:**6b** aus dem ^{1}H–NMR-Spektrum: 2,04:1,0:1,60.

Molverhältnis von **10**:**9**:**6b** aus dem Massenspektrum: 1,74:1,0:1,44.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

[1] Cyclische Diazastannylene, XV: M. Veith und G. Schlemmer, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[2] M. Veith, Angew. Chem. **87,** 287 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14,** 263 (1975).
[3] M. Veith, J. Organomet. Chem. Libr. **12,** 319 (1981).
[4] M. Veith, M.-L. Sommer und D. Jäger, Chem. Ber. **112,** 2581 (1979).
[5] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, F. Enke Verlag, Stuttgart 1978, Seite 727.
[6] M. Veith, Z. Naturforsch. **33b,** 1 (1978).
[7] M. Veith, Z. Naturforsch. **33b,** 7 (1978).
[8] P. J. Davidson, D. H. Harris und M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976,** 2268.
[9] M. Veith und O. Recktenwald, Veröffentlichung in Vorbereitung.
[10] M. Veith, Z. Naturforsch. **35b,** 20 (1980).
[11] M. Veith, M. Grosser und O. Recktenwald, J. Organomet. Chem. **216,** 27 (1981).
[12] S. P. Kolesnikov, V. I. Shiryaev und O. M. Nefedov, Jzv. AN SSSR, Ser. Khim. **3,** 584 (1966).
[13] W. Fink, Helv. Chim. Acta **47,** 498 (1964).