

Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Organozinnaziden. Synthese und Struktur der sterisch gehinderten Stannylazide ${}^t\text{Bu}_3\text{SnN}_3$ und ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$

Dieter Hänssgen^{*}, Martin Jansen, Christiane Leben, Thomas Oster

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn, Germany

Eingegangen den 8. November 1994

Abstract

Sterically crowded stannyl azides ${}^t\text{Bu}_n\text{Sn}(\text{N}_3)_{4-n}$ (**IIa,b**) have been prepared for the first time by the reactions of stannylamines ${}^t\text{Bu}_n\text{Sn}(\text{NHR})_{4-n}$ (**Ia,b**) with Me_3SiN_3 (**a**: $n = 3$, $\text{R} = \text{H}$; **b**: $n = 2$, $\text{R} = {}^t\text{Bu}$). The novel compounds were characterized by NMR (${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$) and mass spectroscopy and their molecular structure determined by X-ray crystallography (**IIa**: space group $P2_1/m$, $Z = 2$; **IIb**: space group $P2_1/n$, $Z = 4$).

Zusammenfassung

Sterisch gehinderte Stannylazide ${}^t\text{Bu}_n\text{Sn}(\text{N}_3)_{4-n}$ (**IIa,b**) wurden erstmals durch Reaktion von Stannylaminen ${}^t\text{Bu}_n\text{Sn}(\text{NHR})_{4-n}$ (**Ia,b**) mit Me_3SiN_3 hergestellt (**a**: $n = 3$, $\text{R} = \text{H}$; **b**: $n = 2$, $\text{R} = {}^t\text{Bu}$). Die neuen Verbindungen wurden durch NMR- (${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$) und Massenspektroskopie charakterisiert und ihre Molekülstrukturen durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (**IIa**: Raumgruppe $P2_1/m$, $Z = 2$; **IIb**: Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$).

Keywords: Tin; Stannyl azides; Synthesis; X-ray structure

1. Einleitung

In der Chemie der Pseudohalogenverbindungen des Zinns gehören Cycloadditionsreaktionen von Organozinnaziden an ungesättigte Systeme zu den etablierten Syntheseverfahren. Stannylazide R_3SnN_3 verhalten sich dabei als 1,3-dipolare Agentien, die sich mit Dipolarophilen, z.B. Alkinen oder Nitrilen unter $[3 + 2]$ -Cycloaddition zu Tri- [1] bzw. Tetrazolen [2] umsetzen. Eine andere präparative Verwendung der Organozinnazide ist ihre Staudinger-analoge Reaktion mit tertiären Phosphinen zu *N*-Stannyliminophosphoranen [3,4].

Im Rahmen systematischer Untersuchungen an sterisch gehinderten Organozinn-Elementverbindungen [5] interessierte uns nun, ob die bei *tert*-Butylstannyl-Derivaten bezüglich Reaktivität und Struktur häufig beobachtete Sonderstellung auch für *Sn-tert*-Butyl-subst.

Stannylazide gilt. Zur Überprüfung des Sachverhalts haben wir die Stannylazide ${}^t\text{Bu}_3\text{SnN}_3$ (**IIa**) und ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ (**IIb**) auf einem neuartigen Syntheseweg hergestellt, ihre Reaktivität an ausgewählten Reaktionen überprüft und ihre Molekülstruktur im Kristall mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

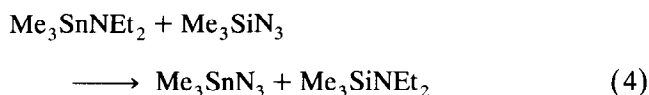
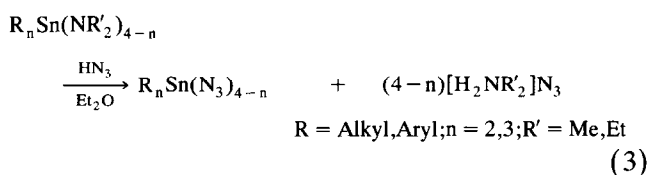
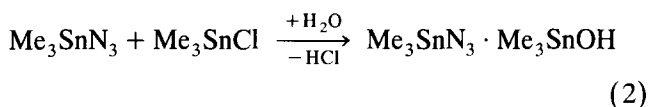
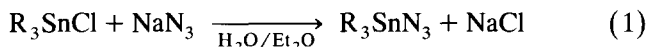
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Darstellung und Eigenschaften der Stannylazide ${}^t\text{Bu}_3\text{SnN}_3$ (**IIa**) und ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ (**IIb**)

Zur Darstellung von Triorganozinnaziden und Diorganozinnaziden wird gewöhnlich die doppelte Umsetzung von Organozinnhalogeniden mit Natriumazid nach Gl. (1) herangezogen, wobei im Regelfall Wasser/Diethylether-Gemische als Reaktionsmedium dienen. Mitunter bereitet die Isolierung der Produkte

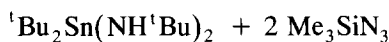
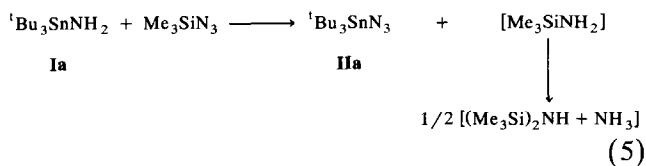
^{*} Corresponding author.

aus diesem Lösungssystem Schwierigkeiten, da durch partielle Hydrolyse, z.B. nach Gl. (2), auch andere Reaktionsprodukte entstehen können [6]. Einen Ausweg bietet hier ein von Lorberth et al. [4] beschriebenes Verfahren, das auf der Umsetzung von Stannylaminen mit Hydrogenazid in nicht-wässrigem Medium beruht (Gl. (3)). Obwohl die Reaktionen nahezu quantitativ ablaufen, wirkt sich störend aus, daß das gleichzeitig gebildete Organoammoniumazid nur durch zeitaufwendige Vakuumsublimation vom Stannylazid abtrennbar ist und eine Auftrennung beider Reaktionsprodukte im Falle ähnlicher Dampfdrücke nicht sauber gelingt.

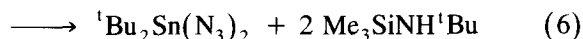


Die Nachteile entfallen, wenn als Reaktionspartner der Stannylamine anstelle von Hydrogenazid Trimethylsilylazid eingesetzt wird. Als Pseudohalogenid reagiert dieses analog zum Trimethylsilylchlorid [7,8] unter Sn–N-Bindungsspaltung. Neben dem gewünschten Stannylazid entstehen nach Gl. (4) flüchtige und gut lösliche Silylamine, deren Abtrennung keinerlei Schwierigkeiten bereitet. Weitere Vorteile des Verfahrens bestehen darin, daß auf die Verwendung von explosivem und toxischem Hydrogenazid verzichtet werden kann und Trimethylsilylazid über den Handel erhältlich ist.

Zur Herstellung der *tert*-Butyl-substituierten Stannylazide **IIa** und **IIb** nach Gl. (5) und Gl. (6) wurden die benötigten Stannylamine **Ia** bzw. **Ib** in Diethylether gelöst, stöchiometrische Mengen Trimethylsilylazid hinzugegeben und die Reaktionslösung nach kurzem Rühren im Vakuum zur Trockene eingedampft. Als Reaktionsrückstand erhält man **IIa** und **IIb** analysenrein und in quantitativer Ausbeute (entsprechend lassen sich auch die Methylzinnazide Me_3SnN_3 und $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ herstellen, siehe Experimenteller Teil).



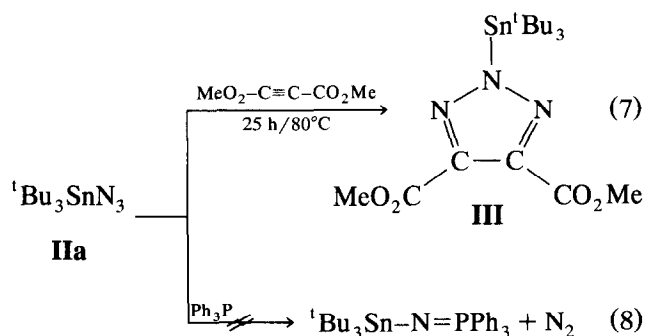
Ib



IIb

Zusammensetzung und Konstitution von **IIa** und **IIb** folgen aus der Elementaranalyse, kryoskopischen Molmassebestimmungen, den Ergebnissen der Massen- und NMR-Spektroskopie sowie der Röntgenstrukturanalyse (s.u.). Im EI-Massenspektrum von **IIa** werden das Molekül-Ion und im Spektrum von **IIb** das Bruchstück-Ion $\text{M}^+ - \text{N}_3$ als Fragmente der höchsten Massenzahl registriert. In Benzol-Lösung und im Festkörper liegen beide Verbindungen monomer vor. Die ^1H -NMR-Spektren von **IIa** und **IIb** zeigen erwartungsgemäß jeweils ein Singulett der *tert*-Butylprotonen mit zwei zur $^1\text{HCC}^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplung gehörenden Satellitenpaaren. Die kernmagnetische Äquivalenz der *tert*-Butylgruppen wird durch die ^{13}C -NMR-Spektren bestätigt.

Verglichen mit Alkylstannylaziden mit unverzweigter Kohlenstoffkette zeichnen sich die *tert*-Butyl-subst. Derivate **IIa** und **IIb** durch geringere Reaktivität aus. Beispielsweise tritt auf Schlageinwirkung keine und beim Erhitzen über 200°C nur zögerliche Zersetzung ein. Die geringere Reaktionsbereitschaft zeigt sich zudem bei der Umsetzung von **IIa** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zum Triazol-Derivat **III** (Gl. (7)), die im Vergleich zur entsprechenden Reaktion mit $^n\text{Bu}_3\text{SnN}_3$ [9] erheblich längere Reaktionszeiten erfordert. Iminierungen von *tert*. Phosphinen zu *N*-Stannyliminophosphoranen nach Gl. (8) [3,4] ließen sich mit **IIa** und **IIb** auch durch 10-stündiges Erhitzen auf 180 – 200°C nicht erzwingen.



2.2. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **IIa** und **IIb**

Zur Röntgenstrukturanalyse der Stannylazide wurden Einkristalle aus Acetonitril (**IIa**) und Diethylether (**IIb**) gezüchtet und auf einem Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius-CAD4; Mo $\text{K}\alpha$, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$) vermessen. Tri-*tert*-Butylstannylazid (**IIa**) kristallisiert in farblosen, transparenten Plättchen. Der bei 20°C ver-

messene Kristall verlor während der Messung ca. 10% der Startintensität. Der Intensitätsabfall wurde mit Hilfe von stündlich angefahrenen Kontrollreflexen linear korrigiert. Di-*tert*-Butylstannyldiazid (**IIb**) kristallisiert ebenfalls in transparenten Plättchen. Der untersuchte Kristall wurde in Perfluoropolyether RS 30000 (Fa. Riedel-de-Haën, Seelze) eingeschlossen und bei -80°C vermessen.

Die Zellkonstanten wurden jeweils mit Hilfe von 25 sorgfältig zentrierten Reflexen, deren Lage an vier äquivalenten Positionen im Raum gemessen wurde, verfeinert. Nach Lokalisierung des jeweiligen Zinnatoms (Patterson-Methode [10]) ließen sich die Positionen aller weiteren Nicht-Wasserstoff-Atome durch Differenz-fourier-Synthese bestimmen und anisotrop verfeinern. In den letzten Zyklen der Verfeinerung [11] wurden die H-Atome in idealisierten Positionen [riding model ($d_{\text{CH}} = 108 \text{ pm}$)] mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor einbezogen. Weitere kristallographische Daten und Angaben zur Strukturlösung finden sich in Tabelle 1. Atomkoordinaten sind in den Tabellen 2 und 3, Bindungslängen und -winkel in den Tabellen 4 und 5 angegeben.

2.2.1. Strukturbeschreibung

$^1\text{Bu}_3\text{SnN}_3$ (**IIa**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Molekül besitzt C_s -Symmetrie und enthält Zinn in verzerrt-tetraedrischer Koordination. Als Folge der sperrigen *tert*-Butylgruppen sind die C–Sn–C-Winkel im Vergleich zum Tetraederwinkel um ca. 6° aufgeweitet und die C–Sn–N-Winkel um ca. 7° verkleinert; die Methyl-Kohlenstoffatome der sterisch äquivalenten *tert*-Butylgruppen stehen auf Lücke (Abb. 1). Mittlere C–Sn- und N–Sn-Abstände entsprechen mit $d_{\text{C–Sn}} = 218.9(4)$ bzw. $d_{\text{N–Sn}} = 210.1(4) \text{ pm}$ Bindungslängen, wie sie entsprechend auch in anderen *tert*-Butyl-subst. Zinn-Stickstoffverbindungen mit tetrakordiniertem Zinn gefunden werden [12,13]. Die Bindungsverhältnisse der Azid-Gruppe zeigen ähnliche Tendenzen wie in anderen kovalenten Aziden [14]: Die N_3 -Gruppierung ist nahezu linear [Winkel (NNN) = $175.8(7)^{\circ}$], und der XN– N_2 -Abstand [$118.8(7) \text{ pm}$] ist gegenüber dem XN₂–N-Abstand [$112.1(8) \text{ pm}$] etwas verlängert. **IIa** unterscheidet sich damit in seiner Struktur grundsätzlich von der anderer Triorganylzinn-pseudohalogenide, für deren Methyl-Verbindungen Me_3SnZ ($Z = \text{N}_3$ oder CN) das Vorliegen von Koordinationspolymeren mit trigonal-bipyramidaler Koordination am Zinn und planarer Anordnung der Me_3Sn -Gruppe durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen wurde [15,16]. Im Falle des Stannyldiazids Me_3SnN_3 erfolgt die Verknüpfung der Koordinationspolyeder über lineare N_3 -Brücken mit gleichlangen N–N-Bindungen [15]. Die hiervon abweichende Struktur von **IIa** dürfte auf den

Tabelle 1

Kristallographische Daten von $^1\text{Bu}_3\text{SnN}_3$ (**IIa**) und $^1\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ (**IIb**)^a

	$^1\text{Bu}_3\text{SnN}_3$ (IIa)	$^1\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ (IIb)
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Sn}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_6\text{Sn}$
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Elementarzelle		
<i>a</i> (pm)	710.2(2)	920.5(9)
<i>b</i> (pm)	1338.5(6)	869.9(3)
<i>c</i> (pm)	904.8(9)	1659.6(3)
β ($^{\circ}$)	102.3(3)	105.1(9)
<i>V</i> (10^6 pm^3)	840.40(2)	1282.66(2)
<i>F</i> (000)	340	632
Absorptionskoeffizient μ (mm^{-1})	1.505	1.974
Scan-Modus	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$
Scan-Breite	$0.9^{\circ} + 0.35 \tan \theta$	$1.2^{\circ} + 0.35 \tan \theta$
Formeleinheiten je Zelle	2	4
Meßtemperatur	20°C	-80°C
Meßbereich	$2-40^{\circ}\theta$	$2-27^{\circ}\theta$
Dichte _{R₀} (mg m^{-3})	1.312	1.641
<i>hkl</i> -Bereich	$0 \leq h \leq 12$ $-5 \leq k \leq 24$ $-16 \leq l \leq 15$	$-8 \leq h \leq 11$ $-3 \leq k \leq 11$ $-21 \leq l \leq 20$
Reflexe		
gemessen	5801	4363
symmetrieunabhängig	5347	2785
verwendet ($F_0 > 4(F_{\sigma})$)	5041	2780
Anzahl verfeinerter Parameter	87	142
<i>R</i> (int)	0.87%	3.0%
<i>R</i> 1 (anisotrop)	4.4%	2.8%
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	14.2%	7.9%
GooF	1.285	1.200
max/min Restelektronendichte ($\text{e } 10^6 \text{ pm}^{-3}$)	1.102 / -0.729	1.645 / -1.07

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401602/401603 angefordert werden.

erhöhten Raumbedarf der drei *tert*-Butylgruppen, der ihre ebene Anordnung erschwert, zurückzuführen sein.

Verbindung **IIb**, das erste Diorganylzinnidiazid, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt

Tabelle 2

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope (U_{eq}) Temperaturfaktoren (10^{-1} pm^2) mit Standardabweichungen von $^1\text{Bu}_3\text{SnN}_3$ (**IIa**)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Sn(1)	0.7947(1)	0.2500	0.2125(1)	50(1)
N(1)	0.883(6)	0.2500	0.3187(6)	105(2)
N(2)	0.1503(6)	0.2500	0.4515(6)	92(1)
N(3)	0.2196(9)	0.2500	0.5751(8)	167(4)
C(1)	0.6909(5)	0.1104(3)	0.2933(4)	77(1)
C(2)	0.8227(8)	0.2500	0.765(5)	77(1)
C(11)	0.4798(8)	0.957(4)	0.2160(7)	119(2)
C(12)	0.7098(9)	0.1159(5)	0.4638(6)	144(3)
C(13)	0.8102(9)	0.246(4)	0.2575(1)	165(3)
C(21)	0.6231(9)	0.2500	0.1237(7)	157(4)
C(22)	0.9267(9)	0.1584(7)	0.446(7)	184(4)

Tabelle 3

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope (U_{eq}) Temperaturfaktoren (10^{-1} pm^2) mit Standardabweichungen von ${}^1\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ (**IIb**)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sn(1)	0.3791(1)	0.515(1)	0.5767(1)	18(1)
N(2)	0.3918(2)	0.052(3)	0.4750(1)	22(1)
N(1)	0.1693(3)	0.350(3)	0.5693(2)	31(1)
C(1)	0.2993(3)	0.2850(3)	0.5425(2)	24(1)
C(2)	0.4984(3)	0.763(4)	0.7015(2)	25(1)
N(21)	0.2924(3)	0.1901(3)	0.4487(2)	22(1)
N(11)	0.896(3)	0.523(3)	0.6154(2)	29(1)
N(22)	0.2042(3)	0.2801(3)	0.4228(2)	35(1)
N(12)	0.87(4)	0.631(4)	0.6571(3)	49(1)
C(21)	0.4214(4)	0.626(4)	0.7593(2)	36(1)
C(22)	0.4761(4)	0.1966(4)	0.7091(2)	36(1)
C(23)	0.6649(4)	0.169(5)	0.7222(2)	39(1)
C(11)	0.2840(4)	0.3090(4)	0.4498(2)	37(1)
C(12)	0.4123(4)	0.3994(4)	0.5928(2)	39(1)
C(13)	0.1479(4)	0.3037(4)	0.5617(2)	38(1)

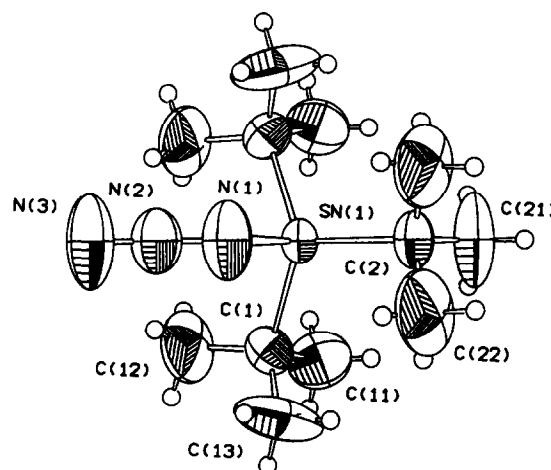


Abb. 1. Moleküllbild [17] von **IIa** mit Atombezeichnung. Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 4

Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von ${}^1\text{Bu}_3\text{SnN}_3$ (**IIa**) mit Standardabweichungen

Sn(1)–N(1)	210.1(4)	C(1)–C(11)	152.6(6)
Sn(1)–C(1)	219.1(4)	C(1)–C(12)	152.2(6)
Sn(1)–C(2)	218.6(4)	C(1)–C(13)	150.3(7)
N(1)–N(2)	118.8(7)	C(2)–C(21)	151.1(9)
N(2)–N(3)	112.1(8)	C(2)–C(22)	149.1(7)
N(1)–Sn(1)–C(2)	99.1(2)	C(11)–C(1)–Sn(1)	109.0(3)
N(1)–Sn(1)–C(1)	102.66(11)	C(12)–C(1)–Sn(1)	109.5(3)
C(2)–Sn(1)–C(1)	115.68(11)	C(13)–C(1)–Sn(1)	109.5(3)
N(2)–N(1)–Sn(1)	125.4(4)	C(12)–C(1)–C(11)	109.6(4)
N(3)–N(2)–N(1)	175.8(7)	C(13)–C(1)–C(11)	110.3(5)
C(22)–C(2)–Sn(1)	110.0(3)	C(13)–C(1)–C(12)	108.9(5)
C(21)–C(2)–Sn(1)	108.5(4)	C(22)–C(2)–C(21)	108.9(5)

Tabelle 5

Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von ${}^1\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ (**IIb**) mit Standardabweichungen

Sn(1)–N(1)	215.6(3)	N(21)–N(22)	112.9(4)
Sn(1)–N(2)	214.1(2)	C(1)–C(11)	152.2(4)
Sn(1)–C(1)	218.3(3)	C(1)–C(12)	152.1(4)
Sn(1)–C(2)	217.6(3)	C(1)–C(13)	151.8(4)
N(1)–N(11)	120.0(4)	C(2)–C(21)	153.0(4)
N(2)–N(21)	122.8(3)	C(2)–C(22)	152.8(4)
N(11)–N(12)	114.5(4)	C(2)–C(23)	152.2(4)
N(2)–Sn(1)–N(1)	84.80(9)	C(21)–C(2)–Sn(1)	104.4(2)
N(1)–Sn(1)–C(1)	100.79(11)	C(22)–C(2)–Sn(1)	109.3(2)
N(1)–Sn(1)–C(2)	97.70(11)	C(23)–C(2)–Sn(1)	111.9(2)
N(2)–Sn(1)–C(1)	115.61(10)	C(11)–C(1)–C(12)	109.5(3)
N(2)–Sn(1)–C(2)	116.97(11)	C(13)–C(1)–C(11)	110.5(3)
C(2)–Sn(1)–C(1)	125.34(11)	C(13)–C(1)–C(12)	110.4(3)
N(11)–N(1)–Sn(1)	126.3(2)	C(22)–C(2)–C(21)	109.7(3)
N(21)–N(2)–Sn(1)	119.4(2)	C(23)–C(2)–C(21)	110.4(3)
C(11)–C(1)–Sn(1)	109.0(2)	C(23)–C(2)–C(22)	111.0(3)
C(12)–C(1)–Sn(1)	109.3(2)	N(12)–N(11)–N(1)	176.4(3)
C(13)–C(1)–Sn(1)	108.1(2)	N(22)–N(21)–N(2)	177.4(3)

wurde, kristallisiert im monoklinen System mit der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) und vier Formeleinheiten je Zelle. Ebenso wie **IIa** enthält das Molekül ein Zinnatom in verzerrt tetraedrischer Koordination mit je zwei *tert*-Butyl- und Azid-Substituenten (Abb. 2). Die Substitution einer *tert*-Butylgruppe durch eine Azidgruppe wirkt sich nur auf die Bindungswinkel am Zentralatom aus. Die anderen Bindungswinkel und die Bindungsabstände entsprechen tendentiell den bei **IIa** gefundenen Werten, so daß hier auf eine diesbezügliche Strukturdiskussion verzichtet werden kann. Überraschend ist, daß auch **IIb** kein Koordinationspolymeres bildet, da die Gegenwart von nur zwei *tert*-Butylgruppen eine Assoziation über Sn-Pentakoordination oder höher koordinierte Zustände durchaus zulassen sollte [13]. Grund hierfür könnte die ungünstige Positionierung der terminalen N-Atome der Azidgruppen sowohl in Lösung (s.o.) als auch im Kristall sein, die eine N–Sn-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung aus sterischen Gründen verhindert.

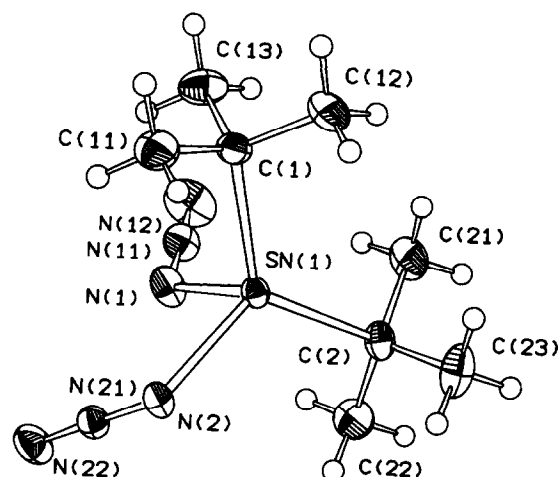


Abb. 2. Moleküllbild [17] von **IIb** mit Atombezeichnung. Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

3. Experimenteller Teil

3.1. Analytisches

Mikroelementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Egmont Pascher, Oberwinter/Rhein. NMR-Spektren: Varian EM 390, Bruker AMX 300; Lösungsmittel C_6D_6 , chem. Verschiebung δ gegen ext. TMS als Standard. Massenspektren (Elektronenstoß-Ionisation): Kratos MS 30 und VG 12-250; Fragmente der höchsten Massenzahl bezogen auf das Nuklid ^{120}Sn .

3.2. Ausgangsmaterialien

Trimethylsilylazid und Acetylendicarbonsäuredimethylester waren Handelware; die Stannylamine tBu_3SnNH_2 [18], $^tBu_2Sn(NH^tBu)_2$ [19], Me_3SnNEt_2 [20] und $Me_2Sn(NEt_2)_2$ [20] wurden in Anlehnung an die Literatur hergestellt.

3.3. Tri-tert-butylstannylazid (**IIa**)

2.14 g (7.0 mmol) Tri-tert-butylstannylamin werden in 3 ml Diethylether gelöst und bei 0°C 0.83 g (7.2 mmol) Trimethylsilylazid zugetropft. Nach 1 h Rühren läßt man auf Zimmertemperatur kommen und dampft die Reaktionslösung im Ölpumpenvakuum zur Trockene ein. Als Rückstand verbleibt analysenreines **IIa** als farbloser, feinkristalliner Feststoff. Ausbeute 2.30 g (100%). Schmp. 42°C.

1H -NMR: 1.33 (s, Sn^tBu_3), $^3J(^1HCC^{117/119}Sn)$ 68.6/71.8 Hz; ^{13}C -NMR: 31.3 (CH_3), 37.7 (CSn). MS in Hochauflösung: Gef. 333.1223 (0.3% int.) M^+ ; ber.: 333.1226. Molmasse (kryoskop. Benzol): 338. Gef.: C, 43.53; H, 8.25; N, 12.60. $C_{12}H_{27}N_3Sn$ (332.1) ber.: C, 43.41; H, 8.20; N, 12.65%.

3.4. Di-tert-butylstannylidiazid (**IIb**)

2.76 g (7.3 mmol) $^tBu_2Sn(NH^tBu)_2$ werden in 5 ml Diethylether gelöst und bei 0°C 1.71 g (14.9 mmol) Trimethylsilylazid unter Rühren zugefügt. Man läßt auf Zimmertemperatur kommen und dampft nach 2 h Rühren im Ölpumpenvakuum zur Trockene ein. **IIb** verbleibt als farbloser, feinkristalliner Feststoff. Ausbeute 2.25 g (97%) Schmp. 84°C.

1H -NMR: 1.51 (s, Sn^tBu_2), $^3J(^1HCC^{117/119}Sn)$ 105.8/110.7 Hz; ^{13}C -NMR: 30.2 (CH_3), 45.8 (CSn). MS: m/e (% int.) = 276 (0.6), M^+-N_3 ; 261 (0.5), M^+-^tBu ; 219 (1.0), $M^+-^tBu-N_3$. Molmasse (kryoskop. Benzol): 338. Gef.: C, 30.44; H, 5.86; N, 25.50. $C_8H_{18}N_6Sn$ (317.0) ber.: C, 30.32; H, 5.72; N, 26.51%.

3.5. Trimethylzinnazid und Dimethylzinndiazid

0.49 g (2.1 mmol) Me_3SnNEt_2 werden in 3 ml Diethylether gelöst und bei 0°C 0.24 g (2.1 mmol)

Me_3SiN_3 unter Rühren zugetropft. Nach 1 h Rühren wird im Ölpumpenvakuum zur Trockene eingedampft. Als Rückstand verbleibt reines Me_3SnN_3 . Ausbeute 0.42 g (98%). Schmp. 120°C. In gleicher Weise erhält man aus 0.30 g (1.0 mmol) $Me_2Sn(NEt_2)_2$ und 0.27 g (2.4 mmol) Me_3SiN_3 reines $Me_2Sn(N_3)_2$. Ausbeute 0.23 g (97%). Schmp. 154°C. Physikalische und spektroskopische Daten der so erhaltenen Verbindungen stimmen mit der Literatur überein [4].

3.6. 2-(Tri-tert-butylstannyl)-4,5-bis(methoxycarbonyl)-1,2,3-triazol (**III**)

0.22 g (1.5 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester und 0.50 g (1.5 mmol) Tri-tert-butylstannylazid (**IIa**) werden in 8 ml Benzol so lange unter Rückfluß gekocht, bis die Edukte 1H -NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar sind (ca. 24 h). Nach Eindampfen der Reaktionslösung verbleibt **III** als orange-gelber Feststoff, der durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan/Benzol 10:1 gereinigt wird. Ausbeute 0.50 g (70%) Schmelzp. 113°C.

1H -NMR: 3.36 (s, 6H, OCH_3), 1.39 (s, 27 H, Sn^tBu_3), $^3J(^1HCC^{117/119}Sn)$ 70.7/73.9 Hz; ^{13}C -NMR: 31.4 ($SnCCH_3$), 38.6 ($SnCCH_3$), 52.0 (OCH_3), 142.0 ($C=C$), 162.5 (COO). MS: m/e (% int.) = 445 (6.0), M^+-OCH_3 . Gef.: C, 45.14; H, 7.02; N, 8.72. $C_{18}H_{33}N_3O_4Sn$ (474.2) ber.: C, 45.60; H, 7.01; N, 8.86.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] S. Kozima, T. Itano, N. Mihara, K. Sisido und T. Isida, *J. Organomet. Chem.*, **44** (1972) 117.
- [2] K. Sisido, K. Nabika, T. Isida und S. Kozima, *J. Organomet. Chem.*, **33** (1971) 337.
- [3] H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, *Chem. Ber.*, **101** (1968) 1664.
- [4] J. Lorberth, H. Krapf und H. Nöth, *Chem. Ber.*, **100** (1967) 3511.
- [5] D. Hänssgen, A. Dörr, H. Hens und R. Jeske, *J. Organomet. Chem.*, **487** (1995) 17.
- [6] (a) J.G.A. Luijten, M.J. Janssen und G.J.M. van der Kerk, *Rec. Trav. Chim.*, **81** (1962) 202; (b) J.S. Thayer und R. West, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 889; (c) N. Bertazzi, G. Alonzo, R. Barbieri und R.H. Herber, *J. Organomet. Chem.*, **65** (1974) 23; (d) J. Müller, *Z. Naturforsch.*, **34b** (1979) 536.
- [7] D. Hänssgen, H. Puff und N. Beckermann, *J. Organomet. Chem.*, **293** (1985) 191.
- [8] H.W. Roesky und H. Wiezer, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 3186.
- [9] T. Hitomi und S. Kozima, *J. Organomet. Chem.*, **127** (1977) 273.

- [10] G.M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, 1986.
- [11] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, *Programm for Crystall Structure Refinement*, Universität Göttingen, 1993.
- [12] H. Puff, D. Hänssgen, N. Beckermann, A. Roloff und W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 37.
- [13] D. Hänssgen, M. Jansen, W. Assenmacher und H. Salz, *J. Organomet. Chem.*, 445 (1993) 61.
- [14] K. Jones, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford 1973, S. 276 ff.
- [15] (a) R. Allmann, R. Hohlfeld, A. Waskowska und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, 192 (1980) 353; (b) H. Schumann und U. Schumann, in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organo Tin Compounds*, Part 8, Springer, Berlin 1981, S. 193 ff.
- [16] E.O. Schlemper und D. Britton, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 507.
- [17] C.K. Hohnson, ORTEP Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1965.
- [18] (a) H.J. Götze, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 104; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 88; (b) H. Hens, Diplomarbeit, Universität Bonn, 1992.
- [19] D. Hänssgen, J. Kuna und B. Ross, *J. Organomet. Chem.*, 92 (1975) C49.
- [20] K. Jones und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1944.