

CYCLISCHE DIAZASTANNYLENE

XIV *. DAS TETRAMERE EINES 1-OXA-2-SILA-3-AZA-4 λ^2 -STANNETIDINS MIT S_4 -SYMMETRIE

M. VEITH* und M. GROSSER

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Pockelsstrasse 4, D-3300 Braunschweig (B.R.D.)

(Eingegangen den 19. November 1981)

Summary

1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 λ^2 -diazasilastannetidine (II) reacts with 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde to yield 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde-*t*-butyl-imine (IV) and the title compound 2,2-dimethyl-3-*t*-butyl-1,2,3,4 λ^2 -oxasilazastannetidine (III). III combines four different Main Group elements in one ring and is tetrameric in solvents as well as in the tetragonal crystalline state. An X-ray structure determination (*R*-value: 0.037) reveals the tetramer to have crystallographic S_4 -symmetry, and that the molecules of III interact via oxygen-tin bonds, which are perpendicular to the plane of the ring. The oxygen atoms thus adopt trigonal-planar coordination, while the tin atoms have trigonal-pyramidal environments. The tin atoms are substituted by three different ligands: one nitrogen and two chemically non-equivalent oxygen atoms (Sn-N: 209.5(9), Sn-O: 218.8(6), Sn-O': 213.7(6) pm). Each tin atom thus represents a center of chirality, which due to symmetry must be divided into two *R*- and two *S*-enantiomers. As a consequence the whole tetrameric molecule belongs to the optically inactive "meso"-form.

Zusammenfassung

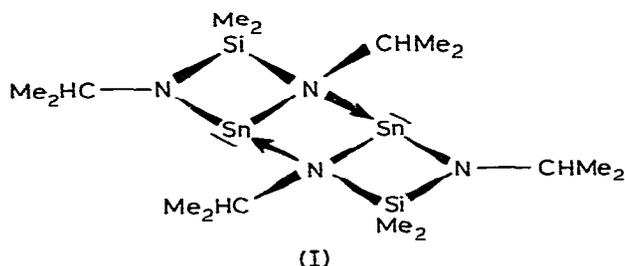
1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 λ^2 -diazasilastannetidin (II) setzt sich in Benzol mit 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd zu 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd-*t*-butylimin (IV) und der Titelverbindung 2,2-Dimethyl-3-*t*-butyl-1,2,3,4 λ^2 -oxasilazastannetidin (III) um. III vereinigt vier verschiedene Hauptgruppenelemente in einem Ring und ist in Lösung und im tetragonal kristallisierenden Festkörper tetramer. Eine Röntgenstrukturbestimmung (*R*-Wert: 0.037) ergibt für das

* Für XIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

Tetramere kristallographische S_4 -Symmetrie. Die Moleküle III treten über Zinn-Sauerstoff-Bindungen zusammen, die orthogonal zu den Vierringsebenen verlaufen. Die Sauerstoffatome erlangen hierdurch trigonal planare Koordination, während die Zinnatome an den Spitzen von trigonalen Pyramiden zu liegen kommen. Letztere Atome haben drei verschiedene Substituenten: ein Stickstoff- und zwei chemisch ungleichwertige Sauerstoffatome (Sn—N: 209.5(8), Sn—O: 218.8(6), Sn—O': 213.7(6) pm). Jedes Zinnatom wirkt demnach als Chiralitätszentrum: auf Grund der Symmetrie enthält das Tetramere jeweils zwei Zinnatome der *R*- und *S*-Reihe, stellt also insgesamt eine optisch inaktive "meso"-Verbindung dar.

Einleitung

Cyclische Diazasilastannylene vereinigen innerhalb derselben Verbindung zwei nukleophile Zentren (Stickstoffatome) mit einem elektrophilen Zentrum (Zinnatom). Sie können daher gegenüber polyfunktionellen Reaktanden als Mono-, Di und Triphapto-Liganden auftreten [2]. Verwendet man als Substituent am Stickstoff die Isopropylgruppe, so ist die "Reaktivität" der Moleküle untereinander bereits so gross, dass sie sich augenblicklich in Dimere der Struktur I zusammenlagern [3].

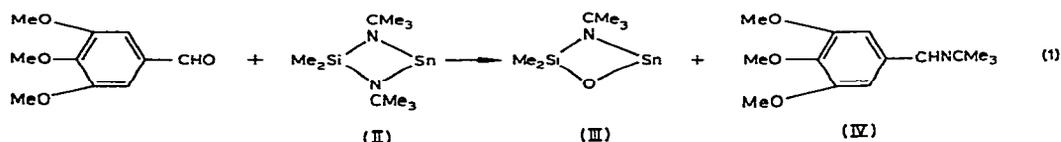


Diese doppelte Säure-Base-Reaktion kann aus sterischen Gründen unterdrückt werden, wenn man als Substituent am Stickstoffatom die *t*-Butylgruppe wählt [3]. Das Dimere I zeigt andererseits, dass es im Prinzip möglich sein sollte, dipolare Verbindungen an die Sn—N-Bindung der cyclischen Diazastannylene zu addieren. Hierbei könnte das Addukt wie im Fall der Verbindung I stabil sein oder aber zu Folgereaktionen Anlass geben.

Wir haben nun diesem Gedanken folgend das 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 λ^2 -diazasilastannetidin (II) erstmals mit einem Aldehyd umgesetzt. Dieser Reaktand sollte über das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe als Lewis-Säure und über das Sauerstoffatom als Lewis-Base wirken können. Über die erzielten Ergebnisse berichten wir im folgenden.

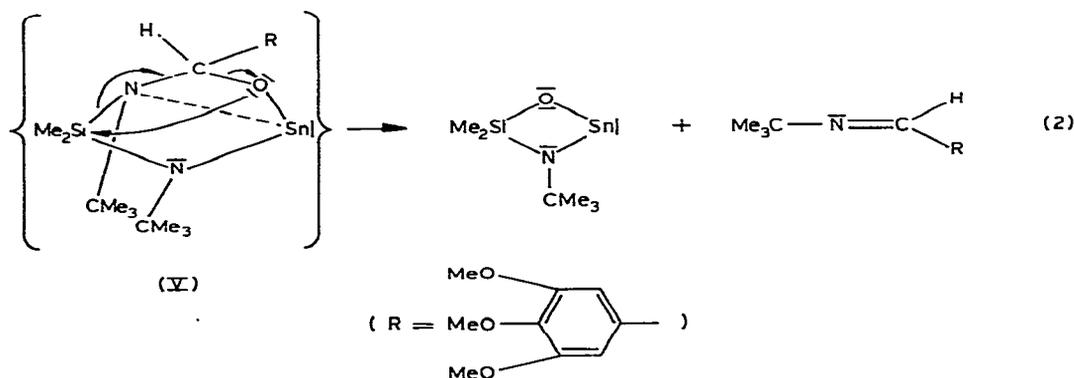
Darstellung des Tetrameren von 2,2-Dimethyl-3-*t*-butyl-1,2,3,4 λ^2 -oxasilazastannetidin

Äquimolare Mengen des Stannylens II und des 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyds in Benzol reagieren spontan gemäss Gleichung 1.



Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist die Umsetzung 1 quantitativ. Sie stellt ein einfaches Verfahren dar, Schiffsche Basen wie die Verbindung IV wasserfrei und in hohen Ausbeuten darzustellen (wie wir vor kurzem fanden, können an Stelle von 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd auch andere, z.B. aliphatische Aldehyde verwendet werden [4]). Die Produkte III und IV lassen sich über fraktionierte Kristallisation bzw. Sublimation voneinander trennen. Neben analytischen Daten verwendeten wir zur Charakterisierung von IV das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Exp. Teil). Die Zinnverbindung III liegt nach Molmassenbestimmung in Lösung als Tetrameres vor. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum derselben Verbindung enthält drei Resonanzlinien, die einer t-Butylgruppe und zwei chemisch unterschiedlichen Methylgruppen am Silicium zugeordnet werden können. Die beiden Signale für die Silyl-Methylgruppen deuten an, dass das Zinnatom im Tetramer asymmetrisch koordiniert sein muss. Um weiteren Aufschluss über die Struktur von III zu erhalten, haben wir eine Röntgenstrukturanalyse (siehe folgendes Kapitel) durchgeführt.

Wie aus den Versuchsergebnissen zu ersehen, ist das Addukt zwischen dem Aldehyd und dem Diazastannylen II bei Raumtemperatur nicht fassbar. Offenbar läuft die Reaktion aber dennoch über diese vermutete Zwischenstufe ab, da III und IV als direkte Zerfallsprodukte derselben gedeutet werden können. Ein Vorschlag für den Reaktionsweg ist in Gleichung 2 aufgeführt. Er trägt den bereits bekannten Reaktionen von Diazastannylenen ebenso Rechnung, wie auch deren speziellen Strukturchemie [2].



Den auslösenden Schritt des Zerfalls der vermuteten Zwischenstufe V stellt der Angriff des Sauerstoffatoms auf das elektrophile Siliciumatom dar. Das Addukt V kann natürlich auch als Produkt einer Einschleppungsreaktion der C=O-Gruppe in die Stickstoff-Zinn-Bindung diskutiert werden. Reaktionen dieser Art sind schon länger bekannt und wurden bei Amidinen des zweiwertigen Zinns in Reaktionen mit Übergangsmetallcarbonylen beobachtet [5].

TABELLE 1

DATEN ZUR KRISTALL- UND STRUKTURBESTIMMUNG DES TETRAMEREN VON III

$C_{24}H_{60}N_4O_4Si_4Sn_4$, Molmasse 1055.87, tetragonal, Raumgruppe $I\bar{4}$; $a = b = 1220.9(6)$, $c = 1480.7(9)$ pm, $V = 2207 \times 10^6$ pm³, $Z = 2$; $D_x = 1.59$ g/cm³; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 21.94$ cm⁻¹.

Stoe-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, LP-Korrektur.
Kristallgrösse: 0.2 mm³.

R-Wert: 0.0368 für 977 beobachtete, unabhängige Reflexe.
Verhältnis Parameter/Reflexe = 1/9.13.

Gewichtsschema: Verfeinerung von $\Sigma(|F_o| - |F_c||/W)^2$, wobei $W = 1/(\sigma_F^2 + 0.014 \times F_o^2)$ (σ_F = Fehler aus der Zählstatistik).

Röntgenstrukturbestimmung des Tetrameren von III

Die Verbindung III kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}$ mit zwei tetrameren Molekülen pro Elementarzelle. Die Einkristalldaten sind zusammen mit den wichtigsten experimentellen Parametern der Strukturbestimmung in Tabelle 1 aufgeführt. Die azentrische Raumgruppe ist auf Grund der Verfeinerung eindeutig. Den Sn-, Si-, O-, N- und C-Atomen wurden anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. Die ausschliesslich an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden mit einem festen C—H Abstand von 108 pm und einem gemeinsamen isotropen B-Wert an die Kohlenstoffatome gekoppelt und zusammen als Methylgruppe verfeinert. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt [6]. Den berechneten Strukturformfaktoren liegen die Atomformfaktoren der neutralen Atome des SHELX-Systems zugrunde [7].

Diskussion der Struktur von III

Die Kristall- und Molekülstruktur des Tetrameren von III

Als Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Fig. 1 das Molekül zu sehen, das durch Zusammentreten von vier Einheiten III aufgebaut wird. Dieses Tetramere besitzt im Kristall die für ein Molekül seltene $S_4(\bar{4})$ -Symmetrie und nimmt die speziellen Lagen 0, 0, 0 und 1/2, 1/2, 1/2 in der Elementarzelle ein. Die Kristallstruktur besteht demnach aus einer relativ ungünstigen innenzentrierten Anordnung von Molekülen, die untereinander ausschliesslich Van-der-Waals-Kontakte aufweisen (nächste intermolekulare Abstände zwischen Kohlenstoffatomen von Methylgruppen: C...C = 398.7 pm).

Die vier Ringe sind im Tetrameren in charakteristischer Weise zueinander ausgerichtet (Fig. 1): jedes Zinnatom eines Oxasilazastannetidins fungiert als Akzeptor einer Donorbindung, die von einem Sauerstoffatom eines zweiten Cyclus ausgeht. Die Bindung erfolgt, wie bei dreifach koordinierten Zinn(II)-Verbindungen üblich [8,9], nahezu orthogonal zur Ringebene (vergleiche Winkel um Sn in Tab. 3). Da jedes Sauerstoffatom eine trigonal planare Umgebung besitzt, ergibt sich ein Tetramer, in dem die es aufbauenden Cyclen alle

TABELLE 2.
 KOORDINATEN DER ATOME UND TEMPERATURFAKTOREN IN DER KRISTALLSTRUKTUR DES TETRAMEREN VON III^a

X	Y	Z	u ₁₁	u ₂₂	u ₃₃	u ₂₃	u ₁₃	u ₁₂	B [10 ⁴ · pm ²]
Sn	0.14270(5)	0.14752(4)	79.9(4)	64.7(4)	48.3(4)	4.9(2)	-1.5(2)	-2.1(3)	5.08(3)
Si	0.1180(2)	0.1984(2)	77(1)	66(1)	53(1)	-7(1)	-7(1)	-3(1)	5.15(9)
O	0.0266(4)	0.1558(6)	61(3)	86(3)	58(3)	-8(3)	-2(3)	0(3)	5.4(2)
N	0.2265(6)	0.1817(6)	77(4)	72(4)	74(5)	-16(4)	8(4)	-1(3)	5.9(3)
C(1)	0.086(1)	0.341(1)	117(8)	89(7)	115(13)	-44(8)	16(9)	-2(6)	8.5(5)
C(2)	0.113(1)	0.114(1)	142(10)	110(8)	46(4)	-9(5)	-11(6)	-10(7)	7.9(5)
C(3)	0.3439(9)	0.205(1)	71(5)	103(8)	147(13)	-32(9)	-23(8)	-22(5)	8.5(5)
C(31)	0.364(2)	0.313(2)	87(9)	154(15)	471(55)	-127(24)	-61(19)	-5(9)	19(2)
C(32)	0.392(2)	0.135(3)	94(11)	309(39)	427(57)	210(40)	-118(21)	-31(15)	22(2)
C(33)	0.401(2)	0.184(6)	103(15)	930(138)	173(24)	-189(52)	71(18)	-153(40)	32(4)

^a Die B-Werte des Temperaturfaktors $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ sind aus den u_{ij} -Werten ($\times 10^3$) des Temperaturfaktors $\exp(-2\pi^2 \sum h^2 \cdot \sigma^{*2} + u_{22} \cdot h^2 \cdot \sigma^{*2} + u_{23} \cdot h \cdot k \cdot \sigma^{*2} + 2u_{12} \cdot h \cdot k \cdot \sigma^{*2} + 2u_{13} \cdot h \cdot l \cdot \sigma^{*2} + 2u_{23} \cdot k \cdot l \cdot \sigma^{*2} + 2u_{13} \cdot h \cdot l \cdot \sigma^{*2} + 2u_{12} \cdot h \cdot k \cdot \sigma^{*2} + 2u_{13} \cdot h \cdot l \cdot \sigma^{*2} + 2u_{12} \cdot h \cdot k \cdot \sigma^{*2} + 2u_{13} \cdot h \cdot l \cdot \sigma^{*2})$ nach Hamilton [14] berechnet worden.

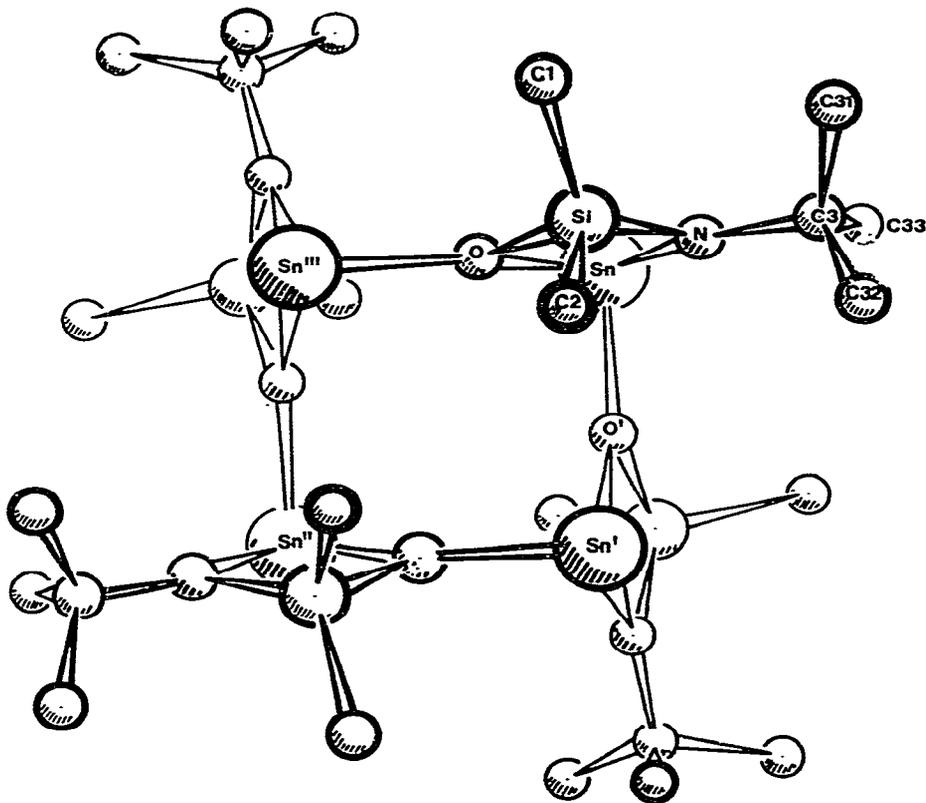


Fig. 1. Das Tetramere von III aus $[00\bar{1}]$ -Richtung betrachtet. Die gestrichelten Atome ergeben sich aus den ungestrichelten durch Anwendung der $S_4(4)$ -Symmetrieoperation.

TABELLE 3

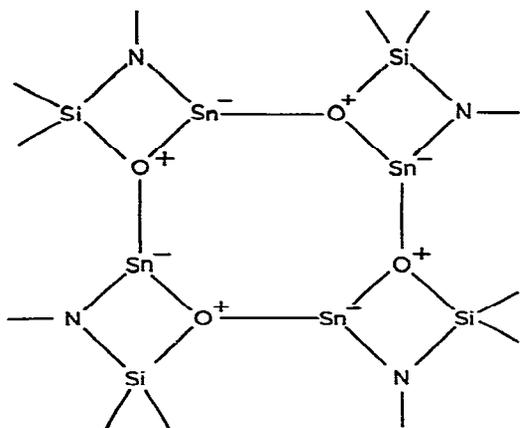
BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND WINKEL ($^\circ$) IM TETRAMEREN VON III^a

Sn—O	218.8(6)	N—Sn—O	70.2(3)	Sn—O—Si	95.6(3)
Sn—O'	213.7(6)	N—Sn—O'	96.3(3)	Sn ^{'''} —O—Sn	133.3(2)
Sn—N	209.5(9)	O—Sn—O'	92.9(3)	Sn ^{'''} —O—Si	130.4(3)
Si—O	167.1(6)				
Si—N	168.1(8)	O—Si—N	94.6(4)	Sn—N—Si	98.8(4)
Si—C(1)	187(1)	O—Si—C(1)	110.4(6)	Sn—N—C(3)	127.2(9)
Si—C(2)	187(1)	O—Si—C(2)	111.5(5)	Si—N—C(3)	132.9(9)
N—C(3)	147(1)	N—Si—C(1)	117.0(6)		
C(3)—C(31)	144(2)	N—Si—C(2)	117.5(6)	N—C(3)—C(31)	112(1)
C(3)—C(32)	142(3)	C(1)—Si—C(2)	105.7(7)	N—C(3)—C(32)	111(2)
C(3)—C(33)	144(3)			N—C(3)—C(33)	110(2)
				C(31)—C(3)—C(32)	104(3)
				C(31)—C(3)—C(33)	113(3)
				C(32)—C(3)—C(33)	106(3)

^a Die Standardabweichungen, die sich auf die Unsicherheit in den Lageparametern beziehen (Tab. 2), sind den letzten Stellen der Funktionswerte zuzuordnen.

nahezu senkrecht zueinander stehen. Auf Grund der $S_4(\bar{4})$ -Symmetrie sind jeweils zwei diagonal gegenüberliegende Ringe über eine $C_2(2)$ -Achse miteinander verbunden und sind somit bezogen auf einen Sn...Si-Vektor richtungsgleich. Die sie zusammenhaltenden dazwischenliegenden Vierringe sind entgegengesetzt ausgerichtet.

Durch die Vereinigung von vier Molekülen III zu einem grösseren Verbund entsteht ein Sn_4O_4 -Ring in der Mitte des Tetrameren (Fig. 1). Es fällt auf, dass die Sn—O-Abstände in den Cyclen sich nur wenig von denen zwischen den Cyclen (Sn—O') unterscheiden (Tab. 3). Man findet sogar für die als "Donorbindung" klassifizierte Wechselwirkung (Sn—O') einen um 5.1 pm kürzeren Abstand als für die "Zweielektronenbindung" Sn—O. Dieser Effekt kann durch die ungünstige Ringspannung im kleinen Ring III hervorgerufen werden (z.B. O—Sn—N = 70.2°). Das Tetramer in chemische Formelsprache übertragen kann als ein sechzehngliedriger Ring beschrieben werden, der vierfach überbrückt ist (die Ladungen an den Atomen sind reine Formalladungen):



Der mittlere Sn_4O_4 -Ring hat eine gewristete Wannenkonformation, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist. Die das Tetramere aufbauenden Oxasilazastannetidine (III) lassen sich mit dem entsprechenden Diazasilastannetidin (II) strukturell vergleichen [10]. Zweckmässigerweise haben wir in Fig. 2 dem Ring III einen Ausschnitt des Dimeren von II gegenübergestellt. Beide Ringe enthalten ein formal negativ geladenes Zinnatom (Achtelektronenkonfiguration) und ein positiv geladenes Stickstoff- bzw. Sauerstoffatom. Es fällt auf, dass in dem Teil, in dem die Moleküle gleiche Zusammensetzung besitzen, sie auch strukturell übereinstimmen. Drastische Unterschiede treten in den Bindungen des vierfach koordinierten Stickstoffatoms bzw. dreifach koordinierten Sauerstoffatoms auf. Während das Stickstoffatom keinerlei zusätzliche $p\pi \rightarrow d\pi$ -Bindungen ausbilden kann (sp^3 -Hybridisierung), verfügt das Sauerstoffatom (sp^2) über ein nichtbindendes Elektronenpaar mit überwiegend reinem p -Charakter. Neben dem unwesentlich kleineren Atomradius [11] des Sauerstoffs scheint vor allem die Delokalisation des einsamen Elektronenpaares in unbesetzte Atomorbitale an den Zinnatomen bzw. dem Siliciumatom die kürzeren Bindungslängen des positiv geladenen Sauerstoffatoms hervorzurufen. Der spitzere Winkel im Cyclus III verglichen mit II resultiert hauptsächlich aus dem kleineren Winkel am

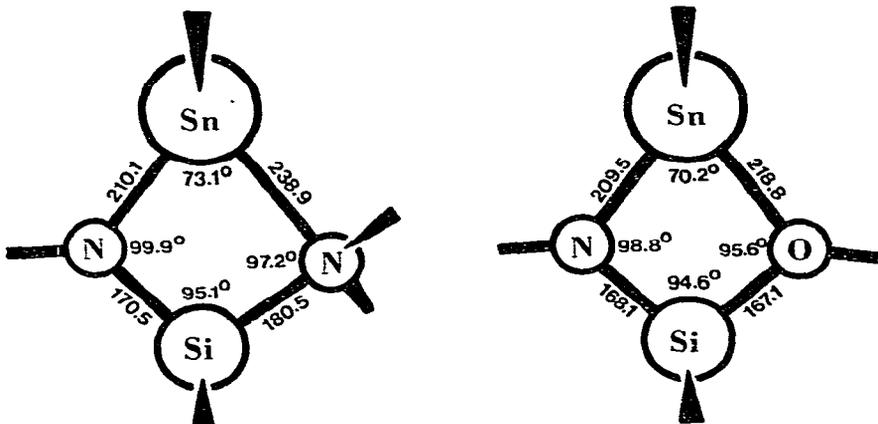


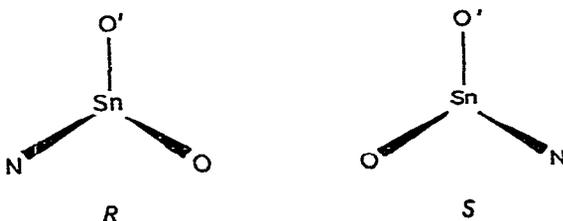
Fig. 2. Struktureller Vergleich eines Ausschnittes der Molekülstruktur des Dimeren von II [10] mit dem entsprechenden Ausschnitt der Struktur des Tetrameren von III.

Sauerstoff. Der Vierring III ist ebenso wie II nahezu planar, wobei auch die Stickstoff-Kohlenstoffbindungen der sp^2 -hybridisierten Stickstoffatome miteinzubeziehen sind.

Die Abstände und Winkel innerhalb der *t*-Butylgruppen von III sind als normal anzusehen [10]. Auffällig ist die Konformation dieses Liganden in Bezug zur Dimethylsilyleinheit. Die ecliptische Stellung von C(31) und C(32) zu C(1) und C(2) (354 bzw. 371 pm) hat deutliche Auswirkung auf die Bindungswinkel am Siliciumatom. Aus Fig. 1 und Tabelle 3 ist zu entnehmen, dass C(1) ebenso wie C(2) diesem "sterischen Druck" auszuweichen versuchen, dadurch aber dem Zinnatom Sn^{IV} mit 404 bzw. 405 pm sehr nahe kommen.

Das Auftreten von chiralen dreibindigen Zinnatomen

Betrachtet man die Koordinationsphäre um die Zinnatome im Tetrameren etwas genauer, so stellt man fest, dass jedes Atom drei verschiedenartige Substituenten besitzt: ein Stickstoffatom und zwei chemisch und strukturell unterschiedliche Sauerstoffatome. Da sowohl im Festkörper als auch in Lösung das Tetramer von III existent und sterisch fixiert ist (vgl. 1H -NMR von III), sind die Zinnatome in eine stabile Pyramide eingebaut (die vierte, freie Koordinationsstelle wird von einem einsamen Elektronenpaar eingenommen) und damit chiral. Auf Grund der $S_4(4)$ -Symmetrie des Tetrameren sind jeweils zwei Zinnatome über $C_2(2)$ -Achsen verbunden, gehören somit demselben Enantiomeren an, und jeweils zwei über Inversion (bzw. Spiegelung), stellen also verschiedenartige Enantiomere dar. Das Tetramer besteht folglich aus $2R-2S$ -Formen von chiralen Zinnatomen; das gesamte Molekül muss man der *meso*-Form zurechnen, die keine optische Aktivität zeigt. Zur Illustration seien die Konfigurationen der enantiomeren Formen skizziert:



Die optische Inaktivität des Tetrameren von III spiegelt sich auch in der ^{119}Sn -Kernmagnetischen Resonanz wieder, bei der, wie erwartet, in Lösung nur ein Resonanzsignal gefunden wird [12]. Man kann sich fragen, wie es dazu kommt, dass in Lösung wie im Festkörper nur die *meso*-Form des Tetrameren vorliegt und nicht eine der anderen denkbaren optischen Isomeren $4 \times R$, $3 \times R + S$, $3 \times S + R$, $4 \times S$. Den Grund hierfür kann man an einem massstabgerechten Molekülmodell herausfinden: um von der *meso*-Form (Fig. 1) z.B. in eine Form $3 \times R + S$ überzugehen, muss man die Sn—O'-Bindung aufspalten, den Sn, N, Si, O-Vierring um die Sn^{III} —O-Achse um 180° drehen und die Sn—O'-Bindung wieder schliessen. Im entstehenden (nun symmetrieloosen) Tetramer kommen aber die Dimethylsilylgruppen auf kleinstem Raum zueinander zu liegen (Abstand C...C etwa 200 pm), was sterisch völlig unmöglich ist!

Die beim Tetrameren von III gefundene $S_4(\bar{4})$ -Symmetrie ist also eine Folge der sterischen Anordnung der Liganden. Nur in dieser speziellen Ausrichtung können die vier Ringe ohne grosse Verzerrungen zusammentreten. Die andersartige Stabilisierung der Zinnatome bei diesem Molekül verglichen mit den cyclischen Diazastannylene, die treppenförmige Dimere bilden können [3,10], hat ihren Grund in der planaren Koordination des Sauerstoffatoms. Die freie Zugänglichkeit dieses Atoms ist der Grund für die Nichtexistenz monomerer Einheiten III.

Die vorliegende Struktur beweist erstmals und eindeutig, dass dreifach koordinierte, pyramidale Zinn(II)-Atome chiral auftreten können und in Lösung wie im Festkörper eine stabile Konfiguration bilden. Dieses Ergebnis sollte uns dazu ermutigen, nach weiteren dreifach substituierten asymmetrischen Zinn(II)-Verbindungen zu suchen, die sich vielleicht sogar in optische Antipoden auftrennen lassen.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. ^1H -NMR-Spektren erhielten wir auf einem Hitachi-Perkin-Elmer R-24B, 60 MHz-Gerät (Braunschweig), ^{119}Sn -NMR-Spektren auf einem Bruker-90MHz-Gerät des Institut du Pin, Bordeaux (Frankreich). Die C, H, N-Analysen wurden von der Firma O. Beller, Göttingen, durchgeführt.

2,2-Dimethyl-3-t-butyl-1,2,3,4\lambda^2-oxasilazastannetidin (III)

Auf 2 ml (1.24 g, 0.0078 mol) I [13] in 5 ml Diethyläther werden zügig 1.52 g (0.0078 mol) 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd in 5 ml Diethyläther zugetropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung eingeeengt, wobei zunächst III auskristallisiert. Beim Umkristallisieren in Diethyläther erhält man 1.21 g (0.0046 mol) farblose Kristalle von III (Ausbeute: 59%) mit F.p.: 195°C . Die verbleibenden Filtrate werden vereinigt, das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand bei $60^\circ\text{C}/0.01$ Torr sublimiert. Man erhält auf diese Weise 1.67 g (0.0066 mol $\approx 85\%$) des 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd-t-butylimins (F.p.: 85°C).

Anal. von III: Gef.: C, 25.48; H, 5.41; N, 4.60; Molmasse (kryoskop. in Benzol): 1044 (ber. für Tetramer: 1055.87). $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NOSiSn}$ (263.97) ber.: C, 27.30; H, 5.73; N, 5.31%. ^1H -NMR-Daten (in Benzol, δ -Werte gegen i-TMS,

Integrationen in Klammern): 0.42 (1.0), 0.55 (1.0), 1.25 (3.0) ppm. ^{119}Sn -NMR (in C_6D_6 gegenüber Me_4Sn): -25.83 ppm (Singulett).

Anal. von 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd-t-butylimin: Gef.: C, 67.09; H, 8.10; N, 5.58. $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ (251.33) ber.: C, 66.91; H, 8.42; N, 5.57%. ^1H -NMR (in Benzol): 1.29 (3.0); 3.39 (2.0); 3.79 (1.0) ppm, Multiplett beim Lösungsmittel.

Rechnungen

Sämtliche Berechnungen wurden auf der Anlage ICL 1906 des Rechenzentrums der T.U. Braunschweig unter Verwendung des SHELX-Programmsystems durchgeführt [7].

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der chemischen Industrie und der Hoechst AG danken wir für finanzielle Unterstützung. Herrn M. Pereyre und Herrn J.C. Pommier dankt einer von uns für ihre freundliche Aufnahme anlässlich einer Gastprofessur an der Universität von Bordeaux.

Literatur

- 1 M. Veith und G. Schlemmer, Chem. Ber., im Druck.
- 2 M. Veith, J. Organometal. Chem. Libr., 12 (1981) 319.
- 3 M. Veith, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1.
- 4 M. Veith und F. Töllner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5 W. Petz und A. Jonas, J. Organometal. Chem., 120 (1976) 70.
- 6 Eine Liste der beobachteten (F_0) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren ist in der Dissertation (in Vorbereitung) von M. Grosser, T.U. Braunschweig enthalten.
- 7 George Sheldrick, Programm for Crystal Structure Determination.
- 8 J.D. Donaldson, Progr. Inorg. Chem., 8 (1967) 287.
- 9 M. Veith und O. Recktenwald, Topics in Current Chemistry, im Druck.
- 10 M. Veith, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 7.
- 11 J.E. Huheey, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, S. 184, Harper & Row, New York, 1972.
- 12 In Zusammenarbeit mit M. Pereyre und A. Rahm, Institut du Pin, Bordeaux.
- 13 M. Veith, Angew. Chem., 87 (1975) 287; Angew. Chem. Int. Ed., 14 (1975) 263.
- 14 W.C. Hamilton, Acta Crystallogr., 12 (1959) 609.