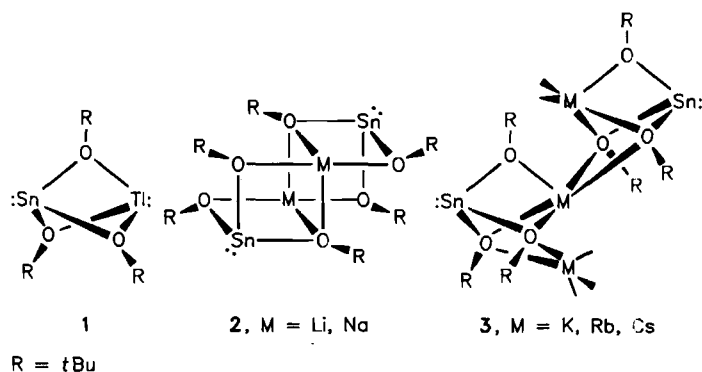


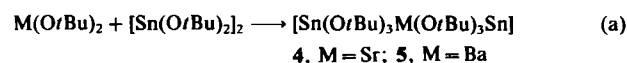
Strontium- und Bariumalkoxostannate(II) - Moleküle mit S_6 -Symmetrie**

Von Michael Veith*, Dieter Käfer und Volker Huch

Tris(*tert*-butyloxo)stannate der Alkalimetalle^[1] und des einwertigen Thalliums^[2] zeigen eine erstaunliche Strukturvielfalt: Während die Stannate von Thallium, 1, sowie die von Lithium und Natrium, 2, käfigartige, molekulare Einheiten bilden, sind diejenigen von Kalium, Rubidium und Cäsium, 3, polymer aufgebaut. In den Formeln 1–3 sind die Strukturen skizziert, wobei die Striche zwischen den Atomen wie üblich Elektronenpaare repräsentieren; dabei kann entweder eine Zwei-Zentren-Bindung oder eine Donor-Acceptor-Bindung vorliegen (Formalladungen sind weggelassen). Es war nun von Interesse zu prüfen, ob diese Strukturprinzipien erhalten bleiben, wenn man zu zweiwertigen „Metall-Kationen“ übergeht und pro „Kation“ zwei Tris(*tert*-butyloxo)stannat-Liganden bereitstellt.



Wir haben deshalb die in Benzol unlöslichen *tert*-Butylalkoholate von $Mg^{[3]}$, $Ca^{[4]}$, $Sr^{[5]}$ und $Ba^{[5]}$ mit einer Lösung von Zinn-di-*tert*-butylalkoholat^[6] umgesetzt [Gl. (a)]. Wäh-



rend $Mg(OrBu)_2$ und $Ca(OrBu)_2$ selbst in siedendem Benzol nicht reagieren (¹H-NMR, quantitative Rückgewinnung der Edukte), setzen sich $Sr(OrBu)_2$ und $Ba(OrBu)_2$ nach Gleichung (a) vollständig um. Die scharfe Trennung zwischen den *tert*-Butylalkoholaten von Calcium und Strontium demonstriert auch folgender Versuch: Eine Ca/Sr-Legierung wird in ein Gemisch der *tert*-Butylalkoholate umgewandelt, das dann mit einer Benzollösung von $[Sn(OrBu)_2]_2$ (Molverhältnis 2:1) versetzt wird; dabei reagiert nur das Strontiumsalz! Es löst sich völlig auf, und das Calciumsalz bleibt zurück. Dieses Verfahren läßt sich ohne Schwierigkeiten zur quantitativen Trennung von Sr und Ca benutzen.

Die Verbindungen 4 und 5 sind farblos und kristallisieren isotyp (Zersetzungstemperatur: 220 bzw. 270°C). Im ¹H-NMR-Spektrum zeigen beide jeweils ein Singulett (4: $\delta = 1.44$ (1.42), 5: $\delta = 1.41$ (1.40) in Benzol (Toluol)). Elementaranalysen und Massenspektren sind mit der Formel in Gleichung (a) in Einklang. Die Struktur von 4 haben wir durch eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse bestimmt (Abb. 1).

Das Kristallgitter von 4 enthält Moleküle der Punktsymmetrie $S_6(3)$, die innerhalb der Schichten parallel zu (001)

[*] Prof. Dr. M. Veith, Dipl.-Chem. D. Käfer, Dr. V. Huch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken

[**] Alkoxostannate, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. - 2. Mitteilung: [1].

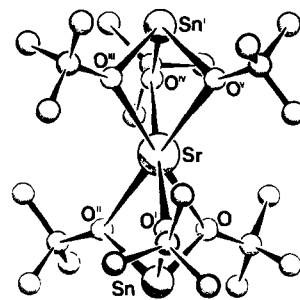
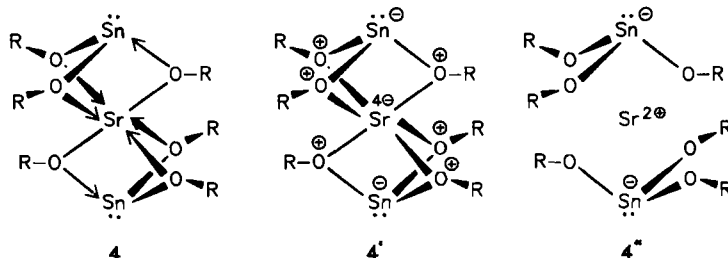


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall. Die unbeschrifteten Atome sind C-Atome, die H-Atome sind nicht abgebildet. Durch leichtes Verdrehen der *tert*-Butylgruppen wird die Punktsymmetrie von 4 im Kristall abgebaut von $D_{3d}(3m)$ nach $S_6(3)$. Zellabmessungen: $a = 1017(1)$, $c = 2986(2)$ pm, Raumgruppe: $R\bar{3}$; $Z = 3$. Vierkreisdiffraktometer (Siemens), $R = 0.033$ (alle Atome anisotrop) bei einem Reflex-Parameter-Verhältnis von 15.0:1. Einige ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Sn-O 207.8(3), Sr-O 252.3(3), O-C 141.8(6); O-Sr-O' 65.6(1), Sn-O-C 124.9(3), Sr-O-C 142.8(3). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 786, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

innig verzahnt und in [001]-Richtung mit der Schichtenfolge A, B, C... gepackt sind (der Winkel der rhomboedrischen Zelle beträgt 52.2°). Betrachtet man nur die Gerüst-atome, so kann man den Polycyclus aus zwei trigonalen Bipyramiden aufbauen, die unter Erhalt der dreizähligen Achse über eine gemeinsame Spitze verbunden sind. In dieser Position, die zugleich ein Inversionszentrum ist, befindet sich das Sr-Atom in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung (O-Sr-O: $90 \pm 24.4(1)^\circ$). Die Sn-Atome sind, wie in den verwandten Verbindungen 1–3 trigonal-pyramidal koordiniert (O-Sn-O: $82.3(1)^\circ$). Die äquatorialen Eckpunkte der beiden Bipyramiden bilden die O-Atome, die erwartungsgemäß zu den Sn-Atomen kürzere Abstände haben als zu dem Sr-Atom (vgl. Abb. 1). Auffällig ist, daß an den O-Atomen nicht, wie bei 1^[2], eine pyramidale Umgebung, sondern eine trigonal-planare vorliegt (Winkelsumme an den O-Atomen: 359.5°) – vielleicht eine Folge intramolekularer Wechselwirkungen. In der Tat kommen sich die *tert*-Butylgruppen im Molekül außergewöhnlich nahe (Abstand der Zentren der *tert*-Butylgruppen 511 und 550 pm); sie schirmen das Metallatom im Inneren des Moleküls völlig ab. Wäre das zentrale Metallatom noch kleiner als Strontium, würden sich die *tert*-Butylgruppen extrem stark abstoßen. Wahrscheinlich ist das Ca-Atom bereits zu klein (Ca-O im CaO: 240.5 pm^[6]).

Die Struktur von 4 läßt sich ebenso wie die von 1–3 nur schwer in eine chemische Formelsprache übertragen. Neben der Beschreibung als Donor-Acceptor-Komplex 4 bieten sich Formeln mit Formalladungen oder ionischen Teilstrukturen 4' bzw. 4'' an.

In 4'' werden die Molekülhälften durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten, wobei Parallelen zum Strontiumoxid auffallen: Das SrO_6 -Polyeder in 4 könnte als Aus-



schnitt aus der SrO-Struktur^[6] aufgefaßt werden, denn auch die Sr-O-Abstände ähneln sich sehr (in SrO: 258.0 pm, in 4: 252.3(3) pm). Verbindungen wie 4 und 5 sind schon deshalb außerordentlich bemerkenswert, weil sie Erdalkalimetallatome enthalten, aber dennoch eindeutig molekular aufgebaut sind. 4 und 5 lösen sich in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan, Benzol und Toluol.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 1.2 g (4.53 mmol) frisch sublimiertem $[\text{Sn}(\text{OrBu})_2]^{[7]}$ in 25 mL Benzol wird zu einer Suspension von 6 mmol $\text{M}(\text{OrBu})_2$, $\text{M} = \text{Sr}$, Ba , in 10 mL Benzol getropft. Danach wird 2 h gerührt und dann vom Rückstand abfiltriert. Die Lösung wird stark eingengt, wobei das Produkt auskristallisiert. Man erhält 1.59 g (92%) 4 bzw. 1.71 g (93%) 5 als farblose Plättchen.

Eingegangen am 14. Januar,
veränderte Fassung am 4. Februar 1986 [Z 1622]

CAS-Registry-Nummern:

4: 101165-23-5/5; 101165-24-6.

[1] M. Veith, R. Rösler, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.

[2] M. Veith, R. Rösler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 858.

[3] G. E. Coates, J. A. Heslop, M. E. Redwood, D. Ridley, *J. Chem. Soc. A* 1968, 1118.

[4] Darstellung in Analogie zu einem beschriebenen Verfahren: E. Chablay, *Ann. Chim. (Paris)* 8 (1917) 145.

[5] Darstellung analog zu der der Isopropylverbindungen: J. S. Smith II, R. T. Doloff, K. S. Mazdiasni, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970) 91.

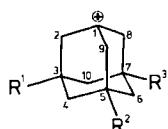
[6] A. R. West: *Solid State Chemistry*, Wiley, Chichester 1984, S. 235.

[7] M. Veith, F. Töllner, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) 219.

Erste Kristallstrukturanalyse eines aliphatischen Carbokations – Stabilisierung des 3,5,7-Trimethyl-1-adamantyl-Kations durch C-C-Hyperkonjugation**

Von Thomas Laube*

Das 1-Adamantyl-Kation **1a** und seine Derivate **1b** und **1c**, Brückenkopf-kationen hoher Stabilität, sind bis heute Gegenstand zahlreicher NMR-spektroskopischer^[1], theoretischer^[2] und solvolytischer^[3] Untersuchungen, da viele Beobachtungen nur dahingehend interpretiert werden können, daß die γ -Kohlenstoffatome 3, 5 und 7 positive Partialladungen tragen. Obwohl Olah et al.^[4] bereits 1973 die Darstellung von festem **1a**- SbF_6 beschrieben, wurde bis jetzt keine Röntgen-Strukturanalyse eines Salzes mit einem Adamantyl-Kation – oder überhaupt eines Salzes von einem weder durch π -Elektronensysteme noch Heteroatome stabilisierten Carbokation – bekannt. Durch Umsetzung von 1-Fluor-3,5,7-trimethyladamantan^[5] mit Antimontetrafluorid (Modifikation der Vorschrift aus^[4]) konnte jetzt das Salz **1c**- Sb_2F_{11} dargestellt werden, das nach Umkristallisation für die Röntgen-Strukturanalyse^[6] geeignete Einkristalle^[7] ergibt.



	R ¹	R ²	R ³
1a	H	H	H
1b	CH ₃	CH ₃	H
1c	CH ₃	CH ₃	CH ₃

[*] Dr. T. Laube

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Ich danke Prof. Dr. D. Seebach für die großzügige Unterstützung und Prof. Dr. J. D. Dunitz für sein Interesse und die Gewährung von Meßzeit.

Im Kristallgitter ist keine Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen erkennbar, denn obwohl der kürzeste C⁺...F-Abstand (C1...F25) nur 2.88(2) Å beträgt^[8], ist die Bindung Sb2-F25 nicht verlängert^[9] (Abb. 1). Die gewinkelte Struktur des Anions unterscheidet sich nicht von der in anderen Sb_2F_{11} -Salzen^[10]. Das Kation **1c** zeigt jedoch drastische Änderungen im Vergleich zur idealisierten Struktur^[11] (Abb. 2).

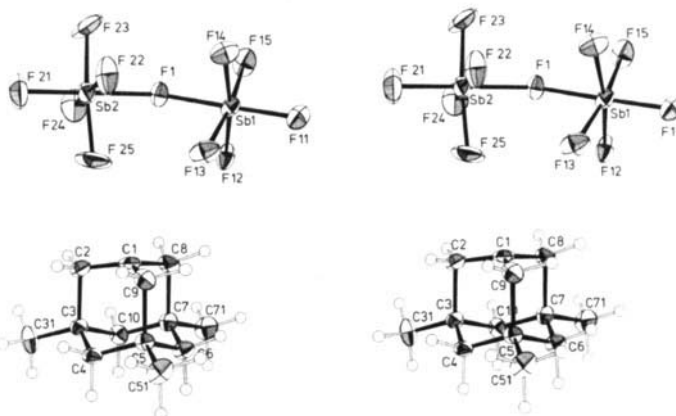


Abb. 1. ORTEP-Stereozeichnung der Struktur von **1c**- Sb_2F_{11} im Kristall. Die Ellipsoide wurden auf dem 50%-Niveau gezeichnet. Das Kation gehört im Rahmen der Genauigkeit der Struktur zur Punktgruppe C_{3v} , das Anion näherungsweise zur Punktgruppe C_2 . Das dargestellte Ionenpaar bildet die asymmetrische Einheit.

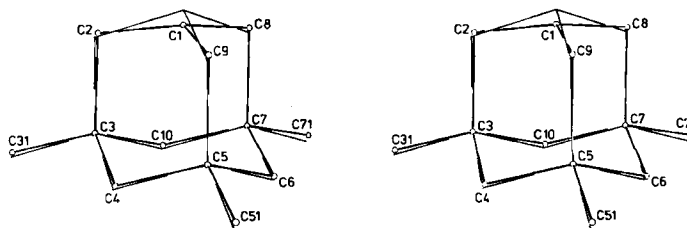


Abb. 2. Stereozeichnung der Überlagerung des 3,5,7-Trimethyladamantyl-Kations **1c** (Atome als Kugeln dargestellt; dick gezeichnete Bindungen) mit einem entsprechenden Ausschnitt aus dem Diamantgitter (Bindungslänge 1.54 Å; dünn gezeichnete Bindungen), wobei die Anpassung an die Atome C3, C5 und C7 mit dem hundertfachen Gewicht im Vergleich zu den anderen Atomen durchgeführt wurde.

Das kationische Zentrum C1 ist deutlich eingeebnet (die „Pyramidalisierung“^[12] beträgt 0.21 Å); die von C1 ausgehenden Bindungen sind im Mittel 1.44(2) Å, die darauf folgenden zu den quartären Zentren 1.62(2) Å lang, der Sechsering mit den drei Methylgruppen ist leicht eingeebnet (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Die Strukturdaten des Kations **1c** (Abstände in Å, Winkel und Torsionswinkel in °; Standardabweichungen der Abstände 0.02 Å, der Winkel und Torsionswinkel 1°).

C1-C2	1.43	C3-C31	1.50	C1-C2-C3	101
C1-C9	1.42	C5-C51	1.53	C1-C9-C5	99
C1-C8	1.47	C7-C71	1.54	C1-C8-C7	98
C2-C3	1.61	C1...C3	2.34	C2-C1-C9	120
C9-C5	1.62	C1...C5	2.32	C8-C1-C9	116
C8-C7	1.62	C1...C7	2.34	C2-C1-C8	118
C3-C4	1.52	C3-C4-C5	113	C3-C4-C5-C6	-56
C4-C5	1.51	C4-C5-C6	110	C4-C5-C6-C7	+55
C5-C6	1.53	C5-C6-C7	111	C5-C6-C7-C10	-55
C6-C7	1.52	C6-C7-C10	113	C6-C7-C10-C3	+54
C7-C10	1.51	C7-C10-C3	111	C7-C10-C3-C4	-53
C10-C3	1.55	C10-C3-C4	110	C10-C3-C4-C5	+55