

Cyclische Diazastannylene, V¹⁾**Synthese und Struktur einer neuartigen Käfigverbindung mit einem SiN₂Sn₂O-Gerüst**

Michael Veith

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe,
Engesserstraße, Gebäude-Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 20. Oktober 1977

Die Käfigverbindung 1,5-Di-*tert*-butyl-6,6-dimethyl-3-oxa-1,5-diazonia-6-sila-2λ²,4λ²-distanatotricyclo[2.2.0.0^{2,5}]hexan (**5**) entsteht als SnCl₂-Addukt bei vorsichtiger Hydrolyse eines Gemisches aus 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidin (**1**) und 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dichlor-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ⁴-diazasilastannetidin (**2**). Die Kristalldaten sowie die Molekülstruktur wurden mit röntgenographischen Methoden erhalten (Tab. 1; *R* = 0.035). Die Struktur baut sich aus einem SnCl₂-Band auf, an das die Käfigmoleküle über den Sauerstoff als Elektronendonoren gebunden sind (Sn–O: 2.07 Å). Der Käfig kann als N₂Sn₂-Tetraeder beschrieben werden (Sn–N: 2.31 Å), dessen gegenüberliegende N–N- und Sn–Sn-Kanten jeweils mit Dimethylsilyl (Si–N: 1.76 Å) bzw. Sauerstoff (Sn–O: 2.09 Å) überbrückt sind. Eine alternative Beschreibung wäre ein Sechsring in der „twist“-Konformation **D**, der in 1,4- und 2,5-Position nochmals verbunden ist. Alle in der Struktur vorkommenden Zinnatome erreichen eine Stannat(II)-Geometrie.

Cyclic Diazastannylenes, V¹⁾**Synthesis and Structure of a New Cage Compound with a SiN₂Sn₂O Skeleton**

The cage compound 1,5-di-*tert*-butyl-6,6-dimethyl-3-oxa-1,5-diazonia-6-sila-2λ²,4λ²-distanatotricyclo[2.2.0.0^{2,5}]hexane (**5**) originates as an SnCl₂ adduct from controlled hydrolysis of a mixture of 1,3-di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidine (**1**) and 1,3-di-*tert*-butyl-4,4-dichloro-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ⁴-diazasilastannetidine (**2**). Crystal data and the molecular structure have been obtained by X-ray methods (table 1; *R* = 0.035). The structure is dominated by an SnCl₂ band, to which the cage units are connected *via* the oxygen atom acting as an electron donor (Sn–O: 2.07 Å). The cage can be understood as a regular N₂Sn₂ tetrahedron (Sn–N: 2.31 Å) bridged by a dimethylsilyl group (Si–N: 1.76 Å) across the N–N edge and by an oxygen atom across the opposite Sn–Sn edge (Sn–O: 2.09 Å). An alternative description would be that of a twisted six-ring **D** bridged across the 1,4- and 2,5-positions. All tin atoms in the structure conform to the stannate(II) geometry.

Diazastannylene, wie 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidin (**1**)²⁾, vereinigen innerhalb einer Verbindung gleichzeitig ein Lewis-saures Zentrum (Zinn(II)) mit zwei Lewis-basischen Zentren (Stickstoff). Das Molekül **1** sollte daher in einer Reaktion als mono-, di- oder trifunktionelle Gruppe auftreten können. Für die erste Möglich-

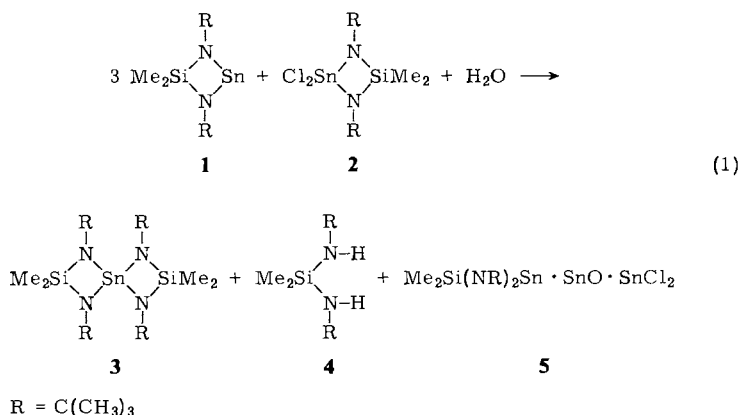
¹⁾ IV. Mitteil.: M. Veith, O. Recktenwald und E. Humpfer, Z. Naturforsch., Teil B 33, 14 (1978).

²⁾ M. Veith, Angew. Chem. 87, 287 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 263 (1975).

keit lassen sich als Beispiel Redoxreaktionen anführen, die ausschließlich über das Zinn(II)-atom ablaufen¹⁾. Die Reaktion von **1** als bifunktionelle Gruppe kommt andererseits in der Dimerenbildung von Diazastannylene zum Ausdruck, wobei intermolekular doppelte Lewis-Säure-Base-Addukte gebildet werden³⁾. Im folgenden berichten wir über eine Reaktion, bei der das Stannylene **1** erstmals als trifunktionelle Gruppe auftritt. Diese Interpretation stützt sich im wesentlichen auf die Röntgenstrukturanalyse des Reaktionsproduktes, einer neuartigen Käfigverbindung, die aus vier nicht-ebenen Vierringen aufgebaut wird.

Darstellung der Käfigverbindung

Das cyclische Diazastannylene **1** setzt sich in Benzol mit einem molaren Unterschuß von 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dichlor-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ⁴-diazasilastannetidin (**2**)¹⁾ bei Anwesenheit von Wasser nach Gleichung (1) um.



Diese Reaktion ist, wie aus den Produkten zu ersehen, komplex und setzt sich aus verschiedenen Teilreaktionen zusammen. Die Bildung der Spiroverbindung **3** ist auf die äquimolare Reaktion von **1** mit **2** zurückzuführen (vgl. Lit.¹⁾). Das Auftreten des Amins **4** deutet weiterhin an, daß offenbar parallel hierzu eine Hydrolyse eines zweiten Moleküls **1** stattfindet. Die bei beiden Reaktionsschritten gebildeten weiteren Produkte bzw. Zwischenstufen SnCl₂ und „SnO“ fallen nun nicht aus der Lösung aus, sondern werden von einem dritten Molekül **1** unter Bildung von **5** abgefangen⁴⁾.

Aus der klaren Lösung kristallisiert **5** in farblosen Nadeln. Die bekannten^{2, 3)} Verbindungen **3** und **4** können spektroskopisch und über ihre physikalischen Konstanten einwandfrei charakterisiert werden. Die Zusammensetzung von **5** ergibt sich zunächst allein aus der Elementaranalyse. Im Massenspektrum zersetzt sich **5** unter den Versuchsbedingungen. **5** löst sich nicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas in Hexamethylphosphorsäuretriamid. Das von dieser Lösung aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum besteht aus nur zwei Linien im Integrationsverhältnis 3 : 1. Der genaue strukturelle Aufbau von **5**

³⁾ M. Veith, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1 (1978).

⁴⁾ Der Mechanismus der Reaktion mag natürlich wesentlich komplizierter ablaufen. Es besteht zudem die Frage, ob die Teilchen SnO und SnCl₂ tatsächlich als solche vorliegen oder nur in komplexgebundener Form auftreten.

war über die üblichen analytischen und spektroskopischen Methoden nicht möglich. Wir haben daher trotz der Zersetzlichkeit der Substanz im Röntgenstrahl eine Strukturbestimmung vorgenommen. Diese bestätigte zum einen die Zusammensetzung, zum anderen gewährte sie Einblick in die Bindungssituation. Danach kann man **5** als ein SnCl_2 -Addukt von 1,5-Di-*tert*-butyl-6,6-dimethyl-3-oxa-1,5-diazonia-6-sila- $2\lambda^2,4\lambda^2$ -distannatocyclo[2.2.0.0^{2,5}]hexan beschreiben.

Kristalldaten und Strukturbestimmung

Die Raumgruppe und die Gitterkonstanten von **5** wurden über röntgenographische Einkristalluntersuchungen erhalten und sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Kristalle sind im Röntgenstrahl nur bedingt beständig: Nach mehrtägiger Bestrahlung färbte sich der Kristall gelb. Zur Intensitätsmessung der Reflexe wurden mehrere Kristalle verwendet. Die erhaltenen Datensätze wurden mit Hilfe von Standardreflexen auf Intensitätsabnahme korrigiert und zu einem einzigen Datensatz vereinigt (vgl. auch Tab. 1).

Tab. 1. Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von **5**

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OSiSn}_3$, Molmasse 643,38. Raumgruppe $P 2_1/c$
 $a = 15,402$ (9), $b = 16,024$ (5), $c = 18,69$ (1) Å; $\beta = 117,6$ (1)°, $V = 4087,4$ Å³; $Z = 8$
 $D_x = 2,09$ g/cm³; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 39,6$ cm⁻¹.

Zweikreisdiffraktometer (Stoe, Darmstadt), Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, LP-Korrektur

Verwendete Kristalle: $0,25 \times 0,25 \times 1,5(hk0 - hk2)$, $0,3 \times 0,3 \times 1,5(hk3 - hk7)$, $0,2 \times 0,2 \times 1,0(hk8 - hk12)$, $0,25 \times 0,25 \times 1,5(hk13 - hk15)$, $0,25 \times 0,25 \times 0,4$ mm³ ($hk0 - hk15$).

Drehachse: in allen Fällen [001]

R -Wert: 0,035 für beobachtete Reflexe; 3834 Reflexe, davon 237 als „nicht beobachtet“ eingestuft

Gewichtsschema: Verfeinerung von $\Sigma(|F_o| - |F_c|/\sigma)^2$, wobei $\sigma^2 = \frac{1}{x \cdot y}$;

für $\sin \theta > 0,4$: $x = 1$; $\sin \theta < 0,4$: $x = \sin \theta/0,4$;

für $F_o > 70,0$: $y = 1$; $F_o < 70,0$: $y = 70,0/F_o$;

für $F_o = 3 F_c$: $1/\sigma^2 = 10^{-10}$.

Die Struktur von **5** wurde unabhängig voneinander mit der Schweratommethode und mit direkten Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Da uns die Anzahl der Sauerstoffatome in der Struktur nicht sicher bekannt war, verfeinerten wir die Struktur (alle Atome anisotrop) ohne diese Atome bis zu einem R -Wert von 0,071. Besetzt man die zwei in der Differenz-Fourier-Synthese mit 6–8 Elektronen erscheinenden Peaks mit 2 Sauerstoffatomen, so fällt der R -Wert im anschließenden Zyklus auf 0,038. Die nach Ende der Strukturbestimmung durchgeführte Differenz-Fourier-Synthese beinhaltet keinen Peak höher als 0,5 Elektronen. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten nicht bestimmt werden. In Tab. 1 sind der abschließende R -Wert sowie das verwendete Gewichtsschema angegeben.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt⁵⁾. Den Atomformfaktoren der neutralen Atome Sn, Cl, Si, O, N und C liegen die Werte von *Cromer* und *Waber*⁶⁾ zugrunde.

⁵⁾ Eine Liste der Strukturformfaktoren F_o/F_c ist in der Habilitationsschrift *M. Veith*, Universität Karlsruhe 1976, enthalten bzw. kann direkt beim Verfasser angefordert werden.

⁶⁾ *D. T. Cromer* und *J. T. Waber*, International Tables for X-ray Crystallography, Bd. IV, Tabelle 2.2. A, Kynoch Press, Birmingham 1974.

Tab. 2. Ortskoordinaten, Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von **5**. Die B -Werte des Temperaturfaktors der Form $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ wurden aus den u_{ij} -Werten berechnet. Von den Parametern u_{ij} des Temperaturfaktors $\exp[-2\pi^2 \cdot (u_{11}h^2 a^{*2} + u_{22} \cdot k^2 \cdot b^{*2} + u_{33} \cdot l^2 c^{*2} + 2u_{12}hka^*b^* + 2u_{13}hl \cdot a^*c^* + 2u_{23}kl \cdot b^*c^*)]$ sind die 10^3 -fachen Werte angegeben. Die Atome C(6) bis C(8) besitzen eine Lage-Unordnung um die C(5)–N(2)-Achse

	x	y	z	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{12}	u_{13}	u_{23}	$B(\text{\AA}^2)$	
Sn(1)	0,23568 (5)	0,23528 (4)	0,11385 (5)	67,2 (5)	29,5 (4)	76,1 (5)	-8,8 (3)	31,4 (4)	-2,8 (3)	4,60 (4)	
Sn(2)	0,25033 (5)	0,27033 (4)	0,36500 (4)	57,2 (4)	25,7 (4)	71,8 (5)	1,6 (3)	22,0 (3)	0,3 (3)	4,32 (4)	
Sn(3)	0,34520 (5)	0,40939 (4)	0,03713 (4)	63,9 (4)	37,1 (4)	58,4 (4)	-6,9 (3)	29,3 (3)	-6,3 (3)	4,17 (4)	
Sn(4)	0,31562 (5)	0,45127 (4)	0,18625 (4)	54,1 (4)	36,7 (4)	55,3 (4)	-3,0 (3)	24,8 (3)	-2,6 (3)	3,86 (4)	
Sn(5)	0,14539 (4)	0,48916 (4)	0,27565 (4)	46,6 (4)	35,9 (4)	45,3 (4)	3,1 (3)	13,9 (3)	1,2 (3)	3,76 (4)	
Sn(6)	0,19284 (5)	0,45509 (4)	0,45318 (4)	56,6 (4)	34,0 (4)	44,7 (4)	2,0 (3)	13,0 (3)	3,2 (3)	3,89 (4)	
C(1)	0,1126 (2)	0,2457 (2)	-0,0931 (2)	71 (2)	77 (2)	83 (2)	0 (1)	23 (2)	-24 (2)	6,5 (2)	
C(2)	0,1221 (2)	0,3115 (2)	0,1586 (2)	65 (2)	69 (2)	86 (2)	-11 (3)	14 (1)	29 (1)	15 (2)	6,2 (2)
C(3)	0,3804 (2)	0,3013 (2)	0,3190 (2)	68 (2)	78 (2)	81 (2)	9 (1)	11 (1)	9 (1)	5,5 (2)	
C(4)	0,3716 (2)	0,3045 (2)	0,5129 (2)	60 (1)	57 (2)	89 (2)	-4 (1)	11 (1)	32 (1)	-5 (1)	4,4 (1)
Si(1)	0,3970 (2)	0,5742 (2)	0,1197 (2)	86 (2)	39 (1)	68 (2)	-10 (1)	19 (1)	0 (1)	3,8 (1)	
Si(2)	0,1139 (2)	0,6170 (2)	0,3747 (2)	53 (1)	26 (1)	56 (2)	3 (1)	11 (1)	32 (1)	0 (1)	3,8 (1)
O(1)	0,2984 (5)	0,3493 (4)	0,1120 (4)	57 (4)	36 (3)	66 (4)	-6 (3)	27 (3)	-4 (3)	4,2 (4)	
O(2)	0,2002 (5)	0,3911 (4)	0,3575 (4)	58 (4)	31 (3)	60 (4)	9 (3)	23 (3)	4 (3)	4,1 (3)	
N(1)	0,2811 (6)	0,5249 (5)	0,0682 (5)	67 (5)	32 (4)	50 (5)	0 (4)	26 (4)	6 (3)	4,0 (4)	
N(2)	0,4445 (5)	0,4766 (5)	0,1562 (5)	30 (4)	47 (5)	61 (5)	-8 (3)	10 (3)	3 (4)	4,0 (4)	
N(3)	0,0590 (5)	0,5173 (4)	0,3466 (4)	36 (4)	34 (4)	48 (4)	6 (3)	8 (3)	2 (3)	3,5 (4)	
N(4)	0,2236 (5)	0,5682 (4)	0,3900 (5)	50 (4)	26 (4)	51 (4)	-3 (3)	11 (3)	1 (3)	3,7 (4)	
C(1)	0,1827 (7)	0,5580 (7)	0,0167 (7)	45 (6)	52 (6)	74 (7)	9 (5)	21 (5)	23 (5)	4,7 (7)	
C(2)	0,1477 (10)	0,6142 (9)	0,0642 (9)	79 (6)	85 (8)	109 (8)	36 (6)	41 (4)	27 (7)	7,3 (6)	
C(3)	0,1851 (9)	0,6118 (8)	-0,0527 (8)	77 (6)	62 (7)	92 (9)	13 (6)	31 (7)	27 (8)	6,4 (7)	
C(4)	0,1089 (9)	0,4868 (9)	-0,0187 (10)	56 (7)	76 (9)	120 (10)	-3 (6)	24 (7)	15 (7)	7,2 (8)	
C(5)	0,5485 (9)	0,4540 (8)	0,2115 (8)	59 (7)	70 (8)	83 (8)	-20 (6)	31 (6)	6 (6)	5,6 (7)	
C(6)	0,356 (1)	0,362 (1)	0,219 (1)	63 (10)	104 (15)	291 (33)	25 (10)	14 (14)	70 (19)	14 (2)	
C(7)	0,518 (1)	0,480 (2)	0,179 (1)	68 (10)	280 (31)	130 (15)	-15 (14)	35 (10)	80 (18)	13 (2)	
C(8)	0,578 (2)	0,491 (2)	0,294 (1)	126 (18)	279 (30)	74 (11)	26 (19)	-23 (12)	-21 (14)	15 (2)	
C(9)	0,443 (1)	0,6150 (8)	0,043 (1)	118 (11)	58 (7)	110 (10)	-25 (7)	66 (9)	6 (7)	7,1 (8)	
C(10)	0,409 (1)	0,6581 (8)	0,186 (1)	122 (11)	47 (7)	120 (11)	-28 (7)	64 (9)	-35 (7)	7,4 (8)	
C(11)	-0,0451 (7)	0,4939 (6)	0,3171 (6)	57 (6)	45 (6)	57 (6)	-2 (4)	22 (5)	-1 (4)	4,3 (6)	
C(12)	-0,075 (1)	0,502 (1)	0,385 (1)	96 (7)	146 (14)	93 (8)	-30 (9)	50 (4)	-22 (9)	8,5 (8)	
C(13)	-0,1094 (9)	0,551 (1)	0,2463 (1)	54 (7)	91 (10)	90 (9)	-2 (6)	-1 (6)	12 (7)	7,3 (8)	
C(14)	-0,0595 (9)	0,4040 (7)	0,2878 (9)	80 (7)	39 (6)	133 (11)	-13 (5)	19 (7)	-11 (6)	6,9 (8)	
C(15)	0,3238 (7)	0,6040 (6)	0,4188 (6)	49 (5)	39 (5)	62 (6)	-15 (4)	15 (6)	-10 (4)	4,3 (6)	
C(16)	0,3922 (9)	0,5400 (9)	0,412 (1)	54 (7)	67 (8)	146 (12)	5 (6)	28 (7)	-24 (8)	7,7 (8)	
C(17)	0,322 (1)	0,679 (1)	0,368 (1)	79 (9)	105 (12)	141 (13)	-25 (8)	36 (9)	41 (10)	9,0 (9)	
C(18)	0,365 (1)	0,631 (1)	0,5068 (9)	103 (11)	171 (17)	69 (9)	-77 (12)	25 (8)	-46 (10)	9,6 (1,0)	
C(19)	0,0681 (9)	0,6970 (7)	0,2929 (8)	76 (8)	48 (6)	83 (8)	19 (5)	30 (6)	23 (6)	5,7 (7)	
C(20)	0,113 (1)	0,6615 (7)	0,4674 (8)	100 (9)	49 (6)	87 (8)	-1 (6)	54 (7)	-11 (6)	5,9 (7)	

C368/77, Tab. 2

Diskussion

Bereits die Summenformel $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)_2\text{Sn}_2\text{O} \cdot \text{SnCl}_2$ deutet an, daß sich die Kristallstruktur von **5** nicht aus Einzelmolekülen aufbauen kann, die ausschließlich über van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Im folgenden wird daher zunächst der festkörperchemische Anteil der Struktur diskutiert, bevor in einem zweiten Kapitel auf den molekularen Anteil genauer eingegangen wird.

Die „intermolekularen“ Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **5**

Zum Verständnis des Ausbaus der Kristallstruktur von **5** orientiert man sich am besten an der Gleitspiegelebene c der Raumgruppe $P2_1/c$. In Abb. 1 ist die Auswirkung der Gleitspiegelung in der Höhe $y = 1/4$ auf die beiden symmetrieunabhängigen „Moleküleinheiten“ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)_2\text{Sn}_2\text{O} \cdot \text{SnCl}_2$ anschaulich dargestellt.

Betrachtet man nur die zu jeweils einer Formeleinheit gehörigen SnCl_2 -Gruppen (vgl. auch Tab. 2), so beträgt der Abstand der Atome Sn(1) und Sn(2) voneinander gerade $c/4 (+0.001)$. Weiterhin sind die x - und y -Koordinaten der beiden Atome annähernd identisch und liegen in ihrem Wert nahe bei 0.25 (für die y -Koordinaten gilt recht genau: $y(\text{Sn}(1)) = 1/4 - \lambda$; $y(\text{Sn}(2)) = 1/4 + \lambda$ mit $\lambda \approx 0.017$). Es folgt daraus, daß durch Anwendung der Gleitspiegelebene c und der Translation eine unendliche Kette von weit-

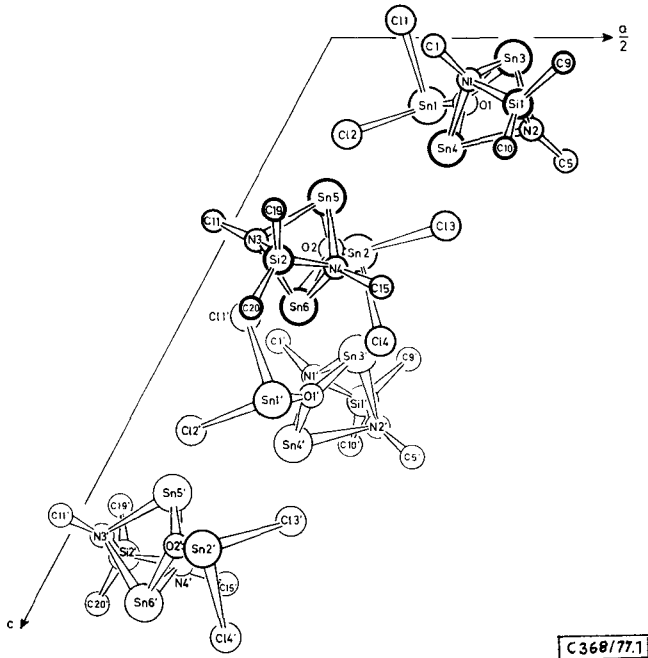
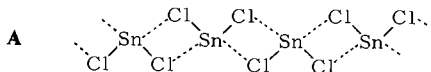


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **5**. Die Methylgruppen der *tert*-Butylatome sind weggelassen. Die gestrichelten Atome entstehen aus den ungestrichelten durch Anwendung der Gleitspiegelebene ($x, 1/2 - y, 1/2 + z$)

gehend äquidistanten Zinnatomen erzeugt wird, die ihrerseits über die asymmetrischen Cl-Brücken zusammengehalten werden: Es entsteht eine gewellte Blattstruktur der Form A (für Abstände vgl. Abb. 2).

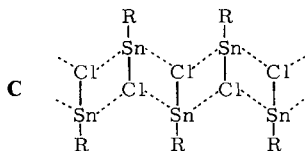


Diese Blattstruktur verläuft genau auf der Gleitspiegelebene c in den Höhen $y = 1/4$ und $3/4$, wobei durch die x -Koordinatenwerte von Sn(1) und Sn(2) mit jeweils annähernd $1/4$ eine Pseudozentrierung bei Projektion auf die (001)Ebene entsteht. Die Ausbreitungsrichtung der Zinn-Kette verläuft in Richtung der c -Achse, die mit der Nadelachse des Einkristalls zusammenfällt.

Jeweils zwei Diazasiladistann(II)oxan-Einheiten ($\text{SiN}_2\text{Sn}_2\text{O}$), „koordinieren“ nun nahezu senkrecht zur Blattebene über die Sauerstoffatome an die Zinnatome der SnCl_2 -Kette. Die sperrigen *tert*-Butylgruppen kommen dabei senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der SnCl_2 -Kette zu liegen. Die gesamte Diazasilagruppierung mit den vielen Methylgruppen schirmt dadurch den „anorganischen Teil“ der Struktur völlig ab, so daß zwischen den einzelnen Blattstrukturen im wesentlichen nur van-der-Waals-Kräfte bestehen.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, koordinieren die Distann(II)oxan-Einheiten nicht alternierend oberhalb und unterhalb der Gleitspiegelebene c zu den Zinnatomen der Kette, son-

Kristallstrukturen von zweiwertigem Zinn vorliegt (vgl. SnCl_2^7), SnS^9 , SnSO_4^{10} , $\text{K}_2\text{Cl} \cdot \text{SnCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^{11}$). Der Verknüpfung der SnCl_2 -Einheiten in der Kristallstruktur von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)_2\text{Sn}_2\text{O} \cdot \text{SnCl}_2$ artverwandter ist die Blattstruktur in der Kristallstruktur von (Cyclopentadienyl)zinn(II)-chlorid¹², C.



Die SnCl -Abstände betragen hier 2.68 bzw. 3.24 und 3.26 Å. Die Cyclopentadienylreste sind π -gebunden, und die Normale der Ringebene schließt mit der $\text{Sn}-\text{Cl}$ -Bindung einen Winkel von 106.6° ein.

Wie Abb. 2 anschaulich vermittelt, bestehen in der Kristallstruktur von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)_2\text{Sn}_2\text{O} \cdot \text{SnCl}_2$ neben den oben diskutierten Wechselwirkungen zwischen den SnCl_2 -Gruppen noch weitere Assoziationen. So ist deutlich zu erkennen, daß einige Chloratome durch Koordination zu den darüberliegenden Zinnatomen der Distanz(II)-oxan-Einheiten aus der Blattebene herausgehoben werden.

Es entsteht dadurch neben dem zweidimensionalen zusätzlich ein dreidimensional verknüpftes Netzwerk. So koordinieren die Atome $\text{Sn}(3)$ zu $\text{Cl}(4'')$, $\text{Sn}(4)$ zu $\text{Cl}(2)$ und $\text{Cl}(3)$, $\text{Sn}(5)$ zu $\text{Cl}(2)$ und $\text{Sn}(6)$ zu $\text{Cl}(4)$ und $\text{Cl}(1')$ (Abb. 2). Das unterschiedliche koordinative Verhalten von $\text{Sn}(3)$ gegenüber $\text{Sn}(4)$ bzw. $\text{Sn}(5)$ gegenüber $\text{Sn}(6)$ hat eine direkte Auswirkung im „molekularen“ Bereich der Struktur: der Käfig wird gegenüber der SnCl_2 -Grundfläche gekippt. Entsprechend sind die nichtbindenden Abstände $\text{Sn}(4)-\text{Sn}(1)$ bzw. $\text{Sn}(6)-\text{Sn}(2)$ kleiner als $\text{Sn}(3)-\text{Sn}(1)$ bzw. $\text{Sn}(5)-\text{Sn}(2)$ (für die Winkel vgl. Tab. 3). In diesem Zusammenhang sei auch auf die Temperaturfaktoren der Schweratome (Tab. 2) hingewiesen, bei denen eine Abnahme mit steigendem Verknüpfungsgrad des Atoms festzustellen ist.

Die „molekulare“ Einheit $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Sn}_2\text{O} \cdot \text{SnCl}_2$

Die Moleküleinheit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)_2\text{Sn}_2\text{O} \cdot \text{SnCl}_2$ läßt sich chemisch zusammengesetzt denken aus dem SnCl_2 -Molekül und dem „Käfig“ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)_2\text{Sn}_2\text{O}$. Im Sinne einer Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung bezeichnen wir daher die gesamte Einheit als ein „Addukt“ von SnCl_2 an ein Diazasiladistann(II)oxan. Alle Abstände und Winkel für die beiden symmetrieeunabhängigen Einheiten mit Ausnahme der C-C-Abstände (nur gemittelte Werte) sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Die Moleküleinheiten **5** sind im Kristall symmetrielos; eine Pseudospiegelebene durch die Winkelhalbierende des SnCl_2 -Winkels und die Stickstoffatome deutet sich jedoch nach Abb. 1 an. Der Molekülteil $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)_2\text{Sn}_2\text{O}$ besitzt überdies noch annähernd $mm(C_{2v})$ -Symmetrie. Er läßt sich mit Hilfe eines N_2Sn_2 -Tetraeders beschreiben, dessen gegenüberliegende Sn-Sn- und N-N-Kanten von Sauerstoff bzw. Dimethylsilyl über-

⁹⁾ W. Hofmann, Z. Kristallogr. **92**, 161 (1935).

¹⁰⁾ P. J. Rentzeperis, Z. Kristallogr. **117**, 431 (1962).

¹¹⁾ B. Kamenar und D. Grdenić, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1039 (1962).

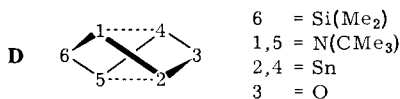
¹²⁾ K. D. Bos, E. J. Bulten und J. G. Noltes, J. Organomet. Chem. **99**, 71 (1975).

Tab. 3. Abstände (Å) und Winkel (°) in den beiden symmetrieunabhängigen Moleküleinheiten $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)_2\text{Sn}_2\text{O} \cdot \text{SnCl}_2$. Für „intermolekulare“ Abstände vgl. Abb. 2

Sn(1) - Cl(1)	2,522 (4)	Cl(1) - Sn(1) - Cl(2)	92,0 (1)	Sn(1) - O(1) - Sn(3)	136,4 (4)
Sn(1) - Cl(2)	2,584 (4)	Cl(1) - Sn(1) - O(1)	92,6 (2)	Sn(1) - O(1) - Sn(4)	127,0 (5)
Sn(1) - O(1)	2,067 (7)	Cl(2) - Sn(1) - O(1)	88,6 (3)	Sn(3) - O(1) - Sn(4)	96,2 (3)
Sn(2) - Cl(3)	2,568 (4)	Cl(3) - Sn(2) - Cl(4)	91,6 (1)	Sn(2) - O(2) - Sn(5)	140,4 (4)
Sn(2) - Cl(4)	2,578 (3)	Cl(3) - Sn(2) - O(2)	97,0 (3)	Sn(2) - O(2) - Sn(6)	124,3 (3)
Sn(2) - O(2)	2,064 (6)	Cl(4) - Sn(2) - O(2)	86,3 (2)	Sn(5) - O(2) - Sn(6)	95,3 (3)
Sn(3) - O(1)	2,084 (9)	O(1) - Sn(3) - N(1)	83,1 (3)	Sn(3) - N(1) - Sn(4)	84,0 (2)
Sn(3) - N(1)	2,295 (9)	O(1) - Sn(3) - N(2)	81,3 (3)	Sn(3) - N(1) - Si(1)	91,5 (4)
Sn(3) - N(2)	2,302 (7)	N(1) - Sn(3) - N(2)	63,2 (3)	Sn(4) - N(1) - Si(1)	91,9 (3)
Sn(4) - O(1)	2,079 (7)	O(1) - Sn(4) - N(1)	82,2 (3)	Sn(3) - N(2) - Sn(4)	83,9 (2)
Sn(4) - N(1)	2,336 (8)	O(1) - Sn(4) - N(2)	80,6 (3)	Sn(3) - N(2) - Si(1)	91,6 (3)
Sn(4) - N(2)	2,335 (10)	N(1) - Sn(4) - N(2)	62,1 (3)	Sn(4) - N(2) - Si(1)	92,4 (4)
Sn(5) - O(2)	2,080 (6)	O(2) - Sn(5) - N(3)	82,6 (3)	Sn(5) - N(3) - Sn(6)	83,7 (3)
Sn(5) - N(3)	2,317 (10)	O(2) - Sn(5) - N(4)	82,7 (3)	Sn(5) - N(3) - Si(2)	91,4 (3)
Sn(5) - N(4)	2,288 (7)	N(3) - Sn(5) - N(4)	63,3 (3)	Sn(6) - N(3) - Si(2)	91,2 (3)
Sn(6) - O(2)	2,110 (8)	O(2) - Sn(6) - N(3)	81,8 (3)	Sn(5) - N(4) - Sn(6)	84,3 (2)
Sn(6) - N(3)	2,325 (6)	O(2) - Sn(6) - N(4)	81,1 (3)	Sn(5) - N(4) - Si(2)	92,5 (3)
Sn(6) - N(4)	2,328 (8)	N(3) - Sn(6) - N(4)	62,6 (3)	Sn(6) - N(4) - Si(2)	91,3 (4)
Si(1) - N(1)	1,767 (9)	N(1) - Si(1) - N(2)	86,3 (4)	N(2) - Si(1) - C(9)	114,4 (6)
Si(1) - N(2)	1,753 (8)	N(1) - Si(1) - C(9)	116,3 (5)	N(2) - Si(1) - C(10)	116,0 (5)
Si(1) - C(9)	1,88 (2)	N(1) - Si(1) - C(10)	114,5 (7)	C(9) - Si(1) - C(10)	108,3 (8)
Si(1) - C(10)	1,85 (2)	N(3) - Si(2) - N(4)	86,4 (4)	N(4) - Si(2) - C(19)	114,1 (6)
Si(2) - N(3)	1,769 (7)	N(3) - Si(2) - C(19)	115,5 (4)	N(4) - Si(2) - C(20)	115,7 (5)
Si(2) - N(4)	1,761 (9)	N(3) - Si(2) - C(20)	114,3 (5)	C(19) - Si(2) - C(20)	109,5 (6)
Si(2) - C(19)	1,87 (1)				
Si(2) - C(20)	1,88 (2)				
N(1) - C(1)	1,47 (1)	Sn(3) - N(1) - C(1)	124,0 (6)	Sn(5) - N(3) - C(11)	123,2 (6)
N(2) - C(5)	1,49 (1)	Sn(4) - N(1) - C(1)	121,1 (8)	Sn(6) - N(3) - C(11)	126,0 (6)
N(3) - C(11)	1,48 (1)	Si(1) - N(1) - C(1)	131,3 (6)	Si(2) - N(3) - C(11)	128,7 (6)
N(4) - C(15)	1,49 (1)	Sn(3) - N(2) - C(5)	125,1 (7)	Sn(5) - N(4) - C(15)	123,9 (7)
		Sn(4) - N(2) - C(5)	123,4 (8)	Sn(6) - N(4) - C(15)	122,4 (5)
		Si(1) - N(2) - C(5)	128,2 (7)	Si(2) - N(4) - C(15)	129,9 (6)
Mittelwerte:					
C(1) - C(2, 3, 4)	1,54 (3)	N(1) - C(1) - C(2, 3, 4)	110,3 (1, 2)	N(3) - C(11) - C(12, 13, 14)	109,7 (1, 0)
C(5) - C(6, 7, 8)	1,50 (3)	C - C(1) - C	108,6 (1, 5)	C - C(11) - C	109,2 (1, 2)
C(11) - C(12, 13, 14)	1,53 (2)	N(2) - C(5) - C(6, 7, 8)	110,2 (2, 0)	N(4) - C(15) - C(16, 17, 18)	110,7 (1, 0)
C(15) - C(16, 17, 18)	1,52 (2)	C - C(5) - C	108,7 (2, 0)	C - C(15) - C	108,2 (1, 2)

C 368/77.Tab.3

brückt sind. Die Einheit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)_2\text{Sn}_2\text{O}$ besteht demnach aus einem Gerüst von vier nichtplanaren Vierringen. In einer alternativen Beschreibung kann man auch von einem Sechsring in der „twist“-Konformation ausgehen, wobei die Atome 1 und 4 sowie 2 und 5 nochmals verbrückt sind (vgl. auch „Twistane“) (D).



Das Besondere an der vorliegenden Verbindung sind die gleichen Abstände $1-2 = 4-5 = 1-4 = 2-5$ (vgl. in Tab. 3 Sn - N-Abstände). Es liegt somit eine völlig symmetrische Brücke von Stickstoff zwischen zwei Zinn(II)-Atomen vor. Der Mittelwert aller symmetrieunabhängigen Sn - N-Abstände beträgt 2.316(15) Å und entspricht damit genau dem Wert von 2.317 Å, der sich im Diazastannylen **1**¹³⁾ nach Mittelung der asymmetrischen Brücke für eine symmetrische ergeben würde.

Der Baustein des eben erwähnten 1,3,2,4²-Diazasilastannetidins ist in der vorliegenden Verbindung immer noch vorhanden, auch wenn der ehemals ebene Vierring stark deformiert ist. Rein formal ließe sich die Einheit $\text{SiN}_2\text{Sn}_2\text{O}$ zusammengesetzt denken aus dem

¹³⁾ M. Veith, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 7 (1978).

1,3,2,4 λ^2 -Diazasilastannetidin und SnO. Das Diazastannylene **1** „koordiniert“ in dieser Betrachtungsweise das Teilchen SnO und fungiert als trihapto-Ligand¹⁴⁾. Der Si–N-Abstand (Mittelwert: 1.763 Å) befindet sich im Vergleich mit der Struktur von Me₂Si(NCMe₃)₂Sn im erwarteten Bereich (aus der asymmetrischen Brücke erhält man als Mittelwert: 1.805 Å + 1.705 Å = 1.755 Å, vgl. Lit.¹³⁾), der Si–C-Abstand andererseits ist mit 1.869 (11)Å (Mittelwert) deutlich kleiner.

Die Bindungswinkel geben einen Einblick in die Hybridisierung der Atome (Tab. 3): Während Stickstoff und Silicium sp³-hybridisiert sind, erhält man an den Zinnatomen Sn(3) bis Sn(6) eine trigonal pyramidale Umgebung (unter Mißachtung „intermolekularer Wechselwirkungen“). Die Winkel sind äußerst spitz, so daß sich für die Zinnatome in den Me₂Si(NCMe₃)₂Sn₂O-Moleküleinheiten eine p³-Bindungskonfiguration ergibt, wobei dem freien Elektronenpaar ein s-Orbital zukäme. Jedes Zinnatom besäße danach in dieser molekularen Betrachtungsweise ein Elektronenoktett.

Die gemittelten Sn–O-Abstände im Käfig sind mit 2.09 (1) Å sehr kurz. Im allgemeinen erwartet man für Zinn(II) in trigonal pyramidaler Umgebung Werte von 2.11¹⁵⁾ bis 2.14 Å^{16,17)}. Im blauschwarzen Zinnoxid, das in einer Schichtstruktur kristallisiert, betragen die nächsten Sn–O-Abstände 2.21 Å¹⁸⁾.

Geht man nun von der isolierten Betrachtungsweise zum Addukt Me₂Si(NCMe₃)₂Sn₂O · SnCl₂ über und nimmt die dritte Bindung des Sauerstoffs zur SnCl₂-Gruppe mit hinzu, so überrascht die außergewöhnlich kurze Donator-Bindung O(1)–Sn(1) bzw. O(2)–Sn(2) (Mittelwert: 2.066 (2) Å) im Verhältnis zu den Abständen im Ringsystem. Dieses wird auch beim Vergleich mit der bereits erwähnten Kristallstruktur von SnCl₂–(OH)₂·H₂O deutlich⁸⁾: Für die Sn–Cl-Abstände werden dort 2.53 Å und für die Winkel Cl–Sn–Cl 87.9° und Cl–Sn–O 85.0 bzw. 86.9° gefunden, in befriedigender Übereinstimmung mit der vorliegenden Struktur. Der Sn–O-Abstand ist jedoch im Wasseraddukt von Zinn(II)-chlorid mit 2.32 Å wesentlich länger!

Ohne Zweifel ist eine Besonderheit der Struktur von **5** die Planarität des von drei Zinnatomen umgebenen Sauerstoffs. Die Ausbildung dieses intramolekularen Oxonium-Ions erinnert an die Struktur von Trichlorotriquecksilber(II)oxoniumchlorid¹⁹⁾, in der sich der Sauerstoff ebenso in einer planaren Umgebung von drei gleichweit entfernten Schweratomen befindet (vgl. auch eine neuere Arbeit an Hg₂O(OH)ClO₄²⁰⁾). Zum Verständnis der Bindungssituation in der gesamten Moleküleinheit Me₂Si(NCMe₃)₂Sn₂O · SnCl₂ erscheint es zweckmäßig, die Formalladungen an den einzelnen Atomen genauer zu untersuchen. Neben dem Oxoniumsauerstoff sollte ebenso dem Stickstoff auf Grund der völlig symmetrischen Brückenbindung eine positive Ladung zugeschrieben werden. Die drei Zinnatome sind andererseits in Form eines Stannat(II)-Anions koordiniert, so daß sich die in Abb. 3 dargestellte Grenzstruktur für die molekulare Einheit von

¹⁴⁾ Diese Betrachtungsweise wird durch neuere Ergebnisse aus unserem Arbeitskreis gestützt: So lassen sich z. B. „Addukte“ R₂Si(NCR₃)₂Sn · SnX bei höherer Temperatur in das Stannylene **1** und {SnX} überführen.

¹⁵⁾ P. F. Ewings, P. G. Harrison, A. Morris und T. J. King, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1602.

¹⁶⁾ A. Jelen und O. Lindquist, Acta Chem. Scand. **23**, 3071 (1969).

¹⁷⁾ F. P. van Remoortere, J. J. Flynn, F. P. Boer und P. P. North, Inorg. Chem. **10**, 1511 (1971).

¹⁸⁾ W. J. Moore und L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **63**, 1392 (1941).

¹⁹⁾ A. Weiss, G. Nagorsen und A. Weiss, Z. Anorg. Chem. **274**, 151 (1953).

²⁰⁾ G. Johansson und E. Hansen, Acta Chem. Scand. **26**, 796 (1972).

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)_2\text{Sn}_2\text{O} \cdot \text{SnCl}_2$ ergibt. Es folgt klar aus der angegebenen Ladungsverteilung, daß durch hinzukommende ionische Anteile zu den hauptsächlich kovalenten Bindungen eine größere Bindungsverstärkung bei der Bindung vom Sauerstoff zur SnCl_2 -Einheit resultiert als bei der Bindung vom Sauerstoff zu den Zinnatomen des Polycyclus, die von weiteren positiven Ladungen benachbart sind.

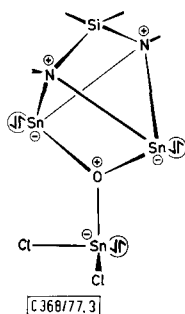


Abb. 3. Die aus den Bindungsbeziehungen zwischen den Atomen abgeleiteten Formalladungen in $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)_2\text{Sn}_2\text{O} \cdot \text{SnCl}_2$

Die in Abb. 3 skizzierte Ladungsverteilung in $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)_2\text{Sn}_2\text{O} \cdot \text{SnCl}_2$ stützt sich auf eine rein molekulare Betrachtungsweise. Neben den zahlreichen zusätzlichen intermolekularen Wechselwirkungen, die sich an Hand von Abständen auch im intramolekularen Bereich ablesen lassen (vgl. jeweils Bindungen von Sn(3) und Sn(4) zu Nachbaratomen), gibt es vor allem zwei kurze intramolekulare Sn – Sn-Kontakte von 3.10 Å, die auf den ersten Blick das entworfene Bindungsmodell in Frage stellen. Die außergewöhnlich spitzen Winkel an den Zinnatomen Sn(3,4,5,6), vor allem die N – Sn – N-Winkel mit einem Mittelwert von 62.8°, lassen jedoch vermuten, daß es sich hier um durch die Käfiggestalt „erzwungene“ Abstände handelt und nicht um Bindungen, wie ein Vergleich mit den Sn – Sn-Abständen im weißen Zinn (3.02 bzw. 3.18 Å)²¹⁾ nahelegt. Diese ungewöhnlich starke Annäherung von Zinnatomen erwartet man besonders in gespannten Ringsystemen; so ist auch der nichtbindende Sn – Sn-Abstand in einem kürzlich untersuchten Sn_2O_2 -Vierering²²⁾ mit 3.148 Å dem hier gefundenen sehr ähnlich.

²¹⁾ A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 4. Ed., S. 103 und 1013, Clarendon Press, Oxford 1975.

²²⁾ Es handelt sich hierbei um den Komplex Octakis- μ -(*o*-nitrobenzoato)-di- μ_3 -bis(tetrahydrofuran)dizinn(II)-dizinn(IV)¹⁵⁾.

Experimenteller Teil

Verwendete Rechenprogramme: Sämtliche Berechnungen wurden an der Anlage Univac 1108 des Rechenzentrums der Universität Karlsruhe (TH) durchgeführt unter Verwendung der folgenden Programme: X-RAY-System, Version 1970²³⁾, MULTAN-Version 71²⁴⁾ und ORTEP-II²⁵⁾.

1,5-Di-tert-butyl-3-dichlorstannato-6,6-dimethyl-3-oxonia-1,5-diazonia-6-sila-2λ²,4λ²-distannato-tricyclo[2.2.0.0^{2,5}]hexan (5): In einer N₂-Schutzgasatmosphäre werden in einer Benzollösung von 3 mmol des Dichlordiaminostannans **2**¹⁾ 2.87 g (9 mmol) des Stannylens **1**²⁾ gelöst. Unter Rühren tropft man rasch eine Lösung bestehend aus 3 mmol Wasser, 15 ml Tetrahydrofuran und 20 ml Benzol hinzu. Nach wenigen min kristallisieren farblose Nadeln aus der Lösung. Nach Stehenlassen über Nacht filtriert man ab und wäscht die Kristalle mit wenig Benzol: Ausb. 1.16 g (60%). – ¹H-NMR (HMPTA/CCl₄, δ-Werte positiv zu tieferem Feld, in Klammern Integrationen): 0.31 (1.0); 1.29 (3.0).

C₁₀H₂₄Cl₂N₂O₂SiSn₃ (643.3) Ber. Cl 11.02 N 4.35 Sn 55.34 Gef. Cl 11.6 N 4.2 Sn 54.9

Das Filtrat von **5** wird über fraktionierte Destillation bzw. Sublimation aufgetrennt. Man isoliert 1.03 g (66%) der Spiroverbindung **3** und 0.34 g (54%) des Amins **4**. Beide Verbindungen wurden über Literaturdaten^{2,3)} charakterisiert.

²³⁾ J. M. Stewart, F. A. Kundell und J. C. Balderin, The X-Ray System, Report TR-192, Computer Science Center, University of Maryland, USA 1970.

²⁴⁾ P. Main, G. Germain und M. M. Woolfson, Multan, University of York, England 1971; Acta Crystallogr. Sect. A 27, 368 (1971).

²⁵⁾ C. K. Johnson, ORTEP-II, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794 (2. Version) 1971.