

Darstellung und Struktur von Alkali-penta-*tert*-butoxystannaten(IV)¹⁾

Michael Veith* und Michael Reimers

Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 26. März 1990

Key Words: Alkali alkoxystannates(IV) / Mixed metal alkoxides / Tin(IV), pentavalent / Coordination polymers, helical

Preparation and Structure of Alkali Penta-*tert*-butoxystannates(IV)¹⁾

Potassium, rubidium, and caesium *tert*-butoxide react with tin tetra-*tert*-butoxide in toluene to form compounds $M\text{Sn}(\text{OtBu})_5$ [$M = \text{K}$ (**2**), Rb (**3**), Cs (**4**)] in contrast to lithium and sodium *tert*-butoxide. The compounds **2–4** are soluble in non-coordinating solvents and seem to be almost monomeric. **2** crystallizes

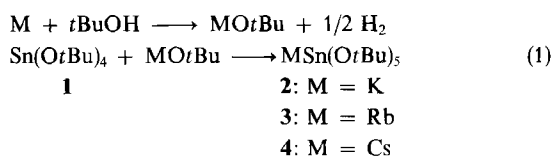
as $2 \cdot 1/2$ toluene in the orthorhombic space group *Fddd*. The X-ray structure determination shows **2** to be coordinated as a helical polymer with the tin atom in the center of a trigonal bipyramid of *tert*-butoxide groups interlinked by two structurally different potassium atoms.

Bereits 1930 beschrieben Meerwein und Bersin²⁾ u. a. Alkoholate, die neben vierwertigem Zinn noch ein weiteres Metall in der Verbindung enthielten. Diese Doppelalkoxide fanden in der Folgezeit jedoch wenig Beachtung, bis vor kurzem dieser Substanzklasse, die formal aus Metallhydroxystannaten(IV) durch Substitution der Wasserstoffatome durch Organylgruppen entsteht, wieder neue Aufmerksamkeit zuteil wurde^{3–5)}. Hampden-Smith und Mitarbeitern war es gelungen, die Existenz und die eindimensionale polymere Struktur von $[\text{Ti}_2\text{Sn}(\text{OEt})_6]_n$ nachzuweisen⁴⁾.

Wir stellen im folgenden Ergebnisse vor, die wir bei der Reaktion von Zinn-tetra-*tert*-butoxid mit Alkali-*tert*-butoxiden erhielten. Diese Untersuchungen haben wir als Ergänzung und Vergleich zu unseren Arbeiten über Alkali-*tert*-butoxystannate(II) durchgeführt⁶⁾.

Darstellung der Penta-*tert*-butoxystannate des Kaliums (2), Rubidiums (3) und Caesiums (4)

Kalium-, Rubidium- und Caesium-*tert*-butoxide reagieren in heterogener Phase mit einer Lösung von Zinn-tetra-*tert*-butoxid (**1**)^{7–9)} in Benzol gemäß Gleichung (1), wobei das vollständige Auflösen des Bodenkörpers das Ende der Reaktion anzeigt.



Weder Lithium- noch Natrium-*tert*-butoxid bilden unter den gleichen Bedingungen mit $\text{Sn}(\text{OtBu})_4$ Doppelalkoxide: Die Reaktionskomponenten werden unersetzt zurückerhalten. Das Ausbleiben einer Reaktion kann außer auf den Metall-Größenunterschied auf die geringere Basizität dieser Alkoholate gegenüber den Alkoholaten der schwereren Elemente erklärt werden. Es fällt zudem auf, daß im Vergleich

zur Umsetzung der Metall-*tert*-butoxide mit Zinn-di-*tert*-butoxid⁶⁾ die Tendenz zur Bildung von Doppelalkoxiden bei Zinn(IV) abnimmt. Zinn(II) ist im Vergleich mit Zinn(IV) die stärkere Lewis-Säure und reagiert demnach auch bereitwillig mit Lithium- und Natrium-*tert*-butoxid.

Die Produkte **2–4** fallen als farblose Kristalle beim Einengen des Lösungsmittels (Toluol oder Benzol) an. Nach Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse (siehe folgendes Kapitel) ist das Verhältnis Alkali-Element:Zinn = 1:1. Die Verbindungen **2–4** unterscheiden sich demnach von den Doppelalkoxiden mit Ethylgruppen am Sauerstoff, die eine 2:1-Stöchiometrie aufweisen [z. B. $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OEt})_6$ ²⁾ und $\text{Ti}_2\text{Sn}(\text{OEt})_6$ ⁴⁾]. Offenbar führt die sterisch anspruchsvollere *tert*-Butylgruppe zu einer Limitierung des Platzes um das Zinnatom. Auch ein Überschuß an Alkali-*tert*-butoxid in der Reaktion führt zu keinen neuen Produkten.

Die ¹H-NMR-Spektren der Doppelalkoxide in Lösung zeichnen sich durch ein einziges Resonanzsignal aus. Im Gegensatz zum Festkörper sind die *tert*-Butylgruppen – zumindest im zeitlichen Mittel – chemisch äquivalent. Die Werte der Molmassenbestimmungen an **2** und **4** liegen systematisch um 30% über denjenigen der monomeren Moleküle. Im Gegensatz zur Kristallstruktur sind die $\text{MSn}(\text{OtBu})_5$ -Einheiten in Lösung nicht zu Polymeren assoziiert, sondern es sind Gleichgewichte zwischen Monomeren und Di- oder Trimeren anzunehmen.

Röntgenstrukturbestimmung an $2 \cdot 1/2$ Toluol

Nur von Verbindung **2**, die zusammen mit einem halben Toluolmolekül pro Formeleinheit kristallisiert, konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Zur groben Bestimmung der Gitterkonstanten und zur Raumgruppenzuordnung wurden Filmaufnahmen herangezogen. Alle wesentlichen Daten zu dem Kristall und zu der Strukturbestimmung sind in Tab. 1 zusammengestellt^{10,11)}.

In Abb. 1 ist das Ergebnis der Röntgenstrukturbestimmung von **2** dargestellt. Über Alkoholat-Brücken sind vier-

Tab. 1. Kenngrößen zur Kristall- und Strukturbestimmung von $\text{KSn}(\text{OtBu})_5 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ($2 \cdot 1/2$ Toluol)

Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe $Fddd$, $a = 25.149(11)$, $b = 29.658(13)$, $c = 32.558(21)$ Å. Zellvolumen: 24284.0 Å ³ , $Z = 32$, $D_x = 1.145$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.14$ cm ⁻¹ , Kristallgröße $0,5 \times 0,5 \times 0,7$ mm Diffraktometer (Vierkreis): AED-2 (Siemens), MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, Scan: ω/θ , 2θ -Meßbereich: $3-45^\circ$, Zahl der gemessenen Reflexe: 4125, "unbeob." Reflexe 1685, $F_o \leq 3\sigma F_o$ Parameter: 223, Reflexe/Parameter: 10.94 Strukturlösung: Patterson, R (R_w) = 0.061 (0.065), Gewichtsschema ^{a)} : $k_1 = 1.117$, $k_2 =$ 0.022

$$^a) w = k_1/[\sigma^2(F) + k_2F^2].$$

fach koordinierte Kaliumatome und fünffach koordinierte Zinnatome miteinander verbunden, so daß ein eindimensionales, helixartig aufgerolltes Band $(\text{O}_2\text{SnO}_2\text{K})_n$ entsteht. Blickt man in $[-1\ 0\ 0]$ -Richtung auf die Struktur, so erkennt man, daß die Helices versuchen, eine dichteste „Säulenpackung“ aufzubauen, wobei die Lösungsmittelmoleküle zwischen den Kettenpolymeren zu liegen kommen (Abb. 2). Die $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ -Achse weist in Richtung $[1\ 0\ 0]$, so daß die Packung der Polymerketten in $[0\ 1\ 0]$ - und $[0\ 0\ 1]$ -Richtung durch die anisotrope Gestalt der Toluolmoleküle unterschiedlich stark beeinflusst wird. Die Abweichung von der hexagonal dichtesten Anordnung wird dadurch verständlich.

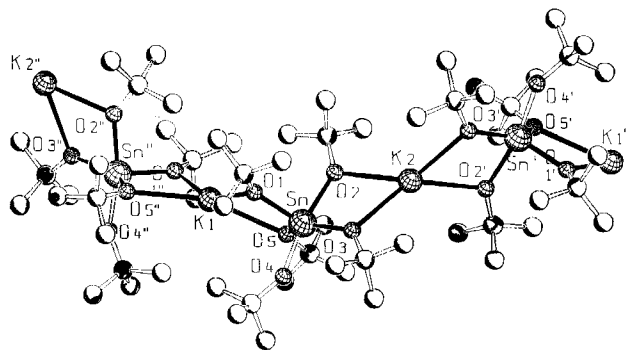


Abb. 1. Ausschnitt aus der helikalen Struktur $[\text{KSn}(\text{OtBu})_5]_\infty$ mit einigen Atomnumerierungen¹⁴⁾. Die Toluolmoleküle sind weggelassen

Während das Zinnatom eine allgemeine Punktlage in der Raumgruppe einnimmt, befinden sich die beiden Kaliumatome jeweils auf zweizähligen Achsen. Diese beiden Achsen sind orthogonal zueinander angeordnet und verlaufen beide orthogonal zur 2_1 -Achse, um die sich die Helix windet.

In Tab. 2 sind ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen von $2 \cdot 1/2$ Toluol zusammengestellt. Das fünffach von Sauerstoffatomen koordinierte Zinnatom (Abb. 1) besitzt eine Koordinationsfigur, die einer trigonalen Bipyramide recht nahe kommt (vgl. auch Daten von Tab. 2). Die Atome O(1), O(3) und O(5) befinden sich in äquatorialer Position, während O(2) und O(4) in den beiden axialen Stel-

lungen zu liegen kommen. Von den fünf Sauerstoffatomen sind vier [nämlich O(1), O(2), O(3), O(5)] außer an *tert*-Butylgruppen auch noch an die beiden Kaliumatome gebunden, während eines [O(4)] nur zweifach koordiniert ist. Letzteres besitzt den größten Sn—O—C-Winkel $[141.7(8)^\circ]$ und hat im Vergleich zum ebenfalls axial gebundenen O(2)-Atom einen um 0.052 Å kürzeren Sn—O-Abstand. Die drei äquatorial gebundenen Sauerstoffatome unterscheiden sich in ihrem Abstand zum Zinnatom nur wenig (Tab. 2) und sind erwartungsgemäß näher am Zentralatom als das vergleichbare Sauerstoffatom O(2), das axial gebunden ist. Der mittlere Sn—O-Abstand beträgt für $2 \cdot 1/2$ Toluol $2.01(3)$ Å und ist damit um 0.11 Å kleiner als in $\text{Ti}_2\text{Sn}(\text{OtBu})_6$ ⁴⁾. Während diese Differenz mit den unterschiedlichen Koordinationszahlen am Sn in den beiden Verbindungen erklärt werden kann, überrascht dennoch der im Vergleich zu vierfach koordinierten Sn(IV)-Atomen (1.98 Å¹²⁾) relativ niedere Wert bei $2 \cdot 1/2$ Toluol.

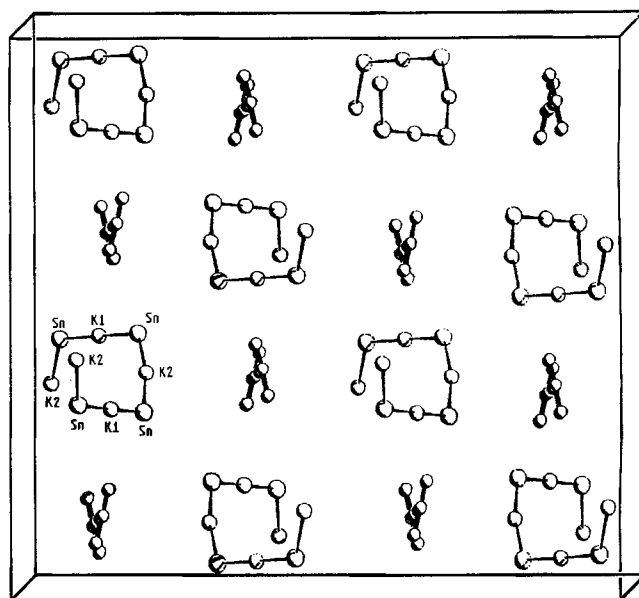


Abb. 2. Elementarzelle der Verbindung $[\text{KSn}(\text{OtBu})_5 \cdot 1/2 \text{Toluol}]$, Blickrichtung $[-1\ 0\ 0]$. Die *tert*-Butoxygruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen, während die Toluolmoleküle (Sechsering verläuft parallel zur Blickrichtung) dargestellt sind. Es sind sowohl links- wie rechts-drehende polymere Schrauben vorhanden. Die Sn-K-Verbindungslinien repräsentieren keine chemischen Bindungen

Von den beiden strukturell unterschiedlichen Kaliumatomen besitzt K(2) die kürzeren Abstände zu den Sauerstoffatomen [Mittelwerte: K(1): $2.809(6)$, K(2): $2.650(7)$ Å] und ist einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsfigur (Bisphe-noid) näher als K(1), das beinahe schon als planar koordiniert bezeichnet werden kann. So beträgt der Diederwinkel der O(1),O(5),K(1)-Ebene zur O(1''), O(5''),K(1)-Ebene 23.5° , während die Ebenen O(2),O(3),K(2) und O(2''),O(3''),K(2) einen Winkel von 30.7° zueinander bilden. Die unterschiedlichen Koordinationen von K(1) und K(2) haben ihre Ursache in der gänzlich verschiedenen Chelatisierung, ausgehend von der $\text{Sn}(\text{OtBu})_5$ -Einheit. Während K(1) von den beiden äquatorial-ständigen Sauerstoffatomen O(1) und

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in 2

Bindungslängen [Å]			
O(1)-Sn	1.979(7)	O(2)-Sn	2.057(7)
O(3)-Sn	2.008(7)	O(4)-Sn	2.005(8)
O(5)-Sn	2.002(7)	O(1)-K(1)	2.814(7)
O(5)-K(1)	2.803(7)	O(2)-K(2)	2.643(8)
O(3)-K(2)	2.656(8)	C-O ^{a)}	1.43(1)
C-Ca)	1.50		
intermolekulare " nichtbindende " Wechselwirkungen			
K(1)···Sn	3.709(1)	K(2)···Sn	3.853(1)
Winkel [°]			
O(3)-Sn-O(1)	126.6(3)	O(3)-Sn-O(2)	78.8(3)
O(4)-Sn-O(1)	96.5(3)	O(4)-Sn-O(2)	166.7(3)
O(4)-Sn-O(3)	88.5(3)	O(5)-Sn-O(1)	96.4(3)
O(5)-Sn-O(2)	92.2(3)	O(5)-Sn-O(3)	136.4(3)
O(5)-Sn-O(4)	94.4(3)	O(5)-K(1)-O(1)	63.8(2)
O(5)-K(1)-O(1)	120.8(5)	O(1)-K(1)-O(1)	161.3(6)
O(5)-K(1)-O(5)	155.0(5)	O(3)-K(2)-O(2)	58.3(2)
O(2)-K(2)-O(2)	135.9(2)	O(3)-K(2)-O(3)	135.9(2)
O(3)-K(2)-O(2)	144.2(5)	K(1)-O(1)-Sn	100.0(3)
C(1)-O(1)-Sn	128.1(7)	C(1)-O(1)-K(1)	131.8(7)
K(2)-O(2)-Sn	109.5(3)	C(2)-O(2)-Sn	136.6(7)
C(2)-O(2)-K(2)	113.9(7)	K(2)-O(3)-Sn	110.6(3)
C(3)-O(3)-Sn	133.4(7)	C(3)-O(3)-K(2)	114.8(7)
C(4)-O(4)-Sn	141.7(8)	K(1)-O(5)-Sn	99.7(3)
C(5)-O(5)-Sn	126.5(7)	C(5)-O(5)-K(1)	133.8(7)
C-C-O ^{a)}	110	C-C-C ^{a)}	109
K(2)···Sn···K(1)	137.2(1)	Sn···K(2)···Sn	171.4(3)
Sn···K(1)···Sn	179.2(3)		

^{a)} Mittelwert.

O(5) in einen viergliedrigen KO₂Sn-Ring eingebunden wird, entstammen die entsprechenden Sauerstoffatome O(2) und O(3) bei K(2) axialer und äquatorialer Position. Der Winkel O(1)-Sn-O(5) ist 23.6° kleiner als der ideale 120°-Winkel zwischen äquatorialen Liganden einer trigonalen Bipyramide; auf der anderen Seite weicht der O(2)-Sn-O(3)-Winkel nur 11.2° vom idealen Winkel zwischen äquatorialen und axialen Liganden ab (Tab. 2). Die Deformation des letzteren Winkels ist also nur halb so groß. K(2) erscheint demnach effektiver von den Sn(O*t*Bu)₅-Einheiten gebunden zu sein als K(1). Im Gegensatz zu den kürzeren Abständen zu den Sauerstoffatomen ist der nichtbindende K(2)···Sn-Abstand um 0.144 Å länger als der K(1)···Sn-Abstand. Hier spiegeln sich die spitzeren O-Sn-O- und O-K-O-Winkel im Viereck K(1)O₂Sn im Vergleich zum Viereck K(2)O₂Sn wider (Tab. 2). Die Sauerstoffatome O(1), O(2) und O(5) sind weitgehend trigonal planar von Kalium- und Zinnatomen koordiniert (Winkelsummen: 359.9°, 360.0°, 358.8°, 360.0°).

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen und Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) ausgeführt. — ¹H-NMR: Benzollösung, i-TMS, Gerät Bruker WP 80/Aspekt 2000 (80 MHz). — C-,H-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — Röntgenbeugungsaufnahmen: Weissenberg-Kamera der Firma Stoe, Darmstadt. Ortskoordinaten und B-Werte in Tab. 3.

Kalium-penta-*tert*-butoxystannat(IV) (2): Zu einer Suspension von 0.19 g (1.70 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in 10 ml Toluol pi-

Tab. 3. Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors (Berechnung nach Lit.¹³⁾ aus U_{ij}) für die Atome der asymmetrischen Einheit von 2

Atom	x	y	z	B[Å ²]
Sn	0.25169(3)	0.29850(3)	0.18334(2)	3.99(4)
K(1)	0.1250(0)	0.2976(1)	0.1250(0)	5.2(2)
K(2)	0.3750(0)	0.3750(0)	0.1923(2)	6.5(2)
O(1)	0.1790(3)	0.3180(3)	0.1984(2)	4.7(4)
O(2)	0.2763(3)	0.3622(3)	0.1670(3)	5.2(4)
O(3)	0.3176(3)	0.3052(3)	0.2176(2)	5.1(4)
O(4)	0.2450(4)	0.2351(3)	0.2041(3)	6.0(5)
O(5)	0.2350(3)	0.2823(3)	0.1250(2)	4.5(4)
C(1)	0.1604(5)	0.3349(5)	0.2377(4)	5.6(7)
C(2)	0.2545(6)	0.3994(5)	0.1456(5)	6.8(8)
C(3)	0.3440(6)	0.2762(5)	0.2468(5)	6.3(8)
C(4)	0.2128(7)	0.1959(5)	0.2003(5)	7.0(9)
C(5)	0.2714(5)	0.2674(5)	0.0952(4)	5.7(7)
C(11)	0.2042(7)	0.3595(6)	0.2600(5)	8.1(4)
C(12)	0.1149(7)	0.3644(6)	0.2285(5)	8.7(4)
C(13)	0.1443(8)	0.2943(7)	0.2630(6)	11.0(6)
C(21)	0.2411(9)	0.4370(8)	0.1773(7)	10.8(6)
C(22)	0.2034(6)	0.3897(5)	0.1226(5)	6.5(3)
C(23)	0.2964(8)	0.4173(7)	0.1176(6)	10.4(5)
C(31)	0.3881(6)	0.3051(6)	0.2661(5)	8.0(4)
C(32)	0.3679(7)	0.2368(6)	0.2258(5)	7.9(4)
C(33)	0.3071(7)	0.2618(7)	0.2810(6)	8.7(5)
C(41)	0.1627(6)	0.2040(5)	0.1756(5)	7.1(4)
C(42)	0.2431(7)	0.1603(7)	0.1790(6)	9.8(5)
C(43)	0.1987(8)	0.1808(6)	0.2438(6)	9.3(5)
C(51)	0.3229(7)	0.2573(6)	0.1126(6)	8.9(5)
C(52)	0.2482(9)	0.2305(8)	0.0721(7)	11.1(6)
C(53)	0.279(1)	0.3025(8)	0.0623(7)	13.2(7)
C(61)	1.159(1)	0.3750(0)	0.3750(0)	14.1(1)
C(62)	1.1720(0)	0.3279(0)	0.3853(0)	21.1(1)
C(63)	1.2304(0)	0.3279(0)	0.3852(0)	17.1(1)
C(64)	1.2410(0)	0.3750(0)	0.3750(0)	20.2(2)
C(65)	1.298(2)	0.3750(0)	0.3750(0)	20.2(2)

^{a)} Die Positionsparameter dieser Atome wurden bei der Endverfeinerung teilweise festgehalten.

pettiert man eine Lösung von 0.70 g (1.70 mmol) Zinntetra-*tert*-butoxid⁹⁾ in 10 ml Toluol und rührt 30 min, wobei eine klare Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird eingengt, wobei 0.88 g (90%) 2 kristallisieren.

Farblose Kristalle, löslich in Toluol, *n*-Hexan und Diethylether, Schmp. 190°C (Zers.). — ¹H-NMR: δ = 1.60 [OC(CH₃)₃].

C₂₀H₄₅KO₅Sn (523.3)

Ber. C 45.90 H 8.67

Gef. C 44.11 H 8.67

Molmasse 694 g/mol (kryoskop. in Benzol)

Rubidium- (3) und Caesium-penta-*tert*-butoxystannat(IV) (4): Zu einer Suspension von 2.0 mmol Rubidium- oder Caesium-*tert*-butoxid in 10 ml Toluol pipettiert man eine Lösung von 0.26 g (0.63 mmol) Zinn-tetra-*tert*-butoxid⁹⁾ in 10 ml Toluol und rührt 15 min. Das nicht umgesetzte Rubidium- bzw. Caesium-*tert*-butoxid wird abfiltriert, und nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man 3 bzw. 4 in quantitativer Ausbeute.

3: Farblose, verwachsene Kristalle, löslich in Benzol, Toluol, *n*-Hexan und Diethylether, Schmp. 94°C. — ¹H-NMR: δ = 1.61 [OC(CH₃)₃].

C₂₀H₄₅O₅RbSn (· 0.5 C₇H₈) (615.8) Ber. C 45.84 H 8.02

Gef. C 47.47 H 7.98

4: Farblose, verwachsene Kristalle, löslich in Benzol, *n*-Hexan und Diethylether, Schmp. 80°C. — ¹H-NMR: δ = 1.61 [OC(CH₃)₃].

C₂₀H₄₅CsO₅Sn (617.2)

Ber. C 38.92 H 7.35

Gef. C 39.12 H 7.07

Molmasse 761 g/mol (kryoskop. in Benzol)

- ¹⁾ 4. Mitteilung über Alkoxy-stannate; 3. Mitteilung: M. Veith, P. Hobein, R. Rösler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 1067.
- ²⁾ H. Meerwein, T. Bersin, *Liebigs Ann. Chem.* **476** (1929) 113 [*Chem. Abstr.* **24** (1930) 586].
- ³⁾ D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London 1978.
- ⁴⁾ M. Hampden-Smith, O. Smith, E. Duester, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3401.
- ⁵⁾ K. G. Caulton, Indiana University, USA, private Mitteilung.
- ⁶⁾ M. Veith, R. Rösler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1071.
- ⁷⁾ D. C. Bradley, E. N. Caldwell, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4775.
- ⁸⁾ M. Veith, J. Pöhlmann, D. Käfer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁹⁾ M. Reimers, *Dissertation*, Univ. Saarbrücken, 1990.
- ¹⁰⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76/86, *Programm for Crystal Structure Determinations*, University of Cambridge, 1976.
- ¹¹⁾ Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54536, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹²⁾ M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* **104** (1982) 1.
- ¹³⁾ W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 609.
- ¹⁴⁾ E. Keller, SCHAKAL-88, *Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen*, Universität Freiburg, 1988.

[106/90]