

## BINDUNGSABSTÄNDE ZWISCHEN ORGANYLSUBSTITUIERTEN ZINNATOMEN

### II \*. CYCLO-TETRASTANNANE

HEINRICH PUFF\*, CHRISTA BACH, WILLI SCHUH und RENÉ ZIMMER

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Gerhard-Domagk Str. 1, D-5300 Bonn (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. März 1986)

#### Summary

The crystal structures of octa-*t*-butyl-cyclo-tetrastannane ( $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4$ ) and octa-*t*-amyl-cyclo-tetrastannane ( $(t\text{-Am}_2\text{Sn})_4$ ) have been determined by X-ray analysis. The four-membered tin ring of  $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4$  is planar and the molecules are highly ordered in the crystal; the ring of  $(t\text{-Am}_2\text{Sn})_4$  is puckered.

In both compounds the tin–tin bonds are longer than in other cyclostannanes which is probably caused by the size requirements of the organyl groups.

#### Zusammenfassung

Die Kristallstrukturen von Octa-*t*-butyl-cyclo-stannan  $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4$  und Octa-*t*-amyl-cyclo-stannan  $(t\text{-Am}_2\text{Sn})_4$  wurden durch Röntgenbeugung bestimmt. Der viergliedrige Zinnring von  $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4$  ist planar, die Moleküle zeigen eine hohe Ordnung im Kristall; der Ring in  $(t\text{-Am}_2\text{Sn})_4$  ist abgeknickt.

In beiden Verbindungen sind die Zinn–Zinn-Bindungen länger als in anderen Cyclostannanen, was wahrscheinlich durch den Platzbedarf der Organylgruppen bedingt ist.

---

#### Einleitung

Die Strukturuntersuchungen an Dodekaphenyl- und Dodekabenzyl-cyclo-hexastannan, über die wir in einer vorhergehenden Mitteilung [1] berichtet hatten, sollen im folgenden ergänzt werden durch Röntgenstrukturanalysen der Vierringsysteme Octa-*t*-butyl- und Octa-*t*-amyl-cyclo-tetrastannan. Zum Vergleich werden auch die von anderer Seite publizierte Molekülstrukturen von Octa-trimethylsilylmethylen-

\* Für I. Mitteilung siehe Lit. 1.

cyclo-tetrastannan [2] und Tetrakis( $\alpha,\beta$ -bis(trimethylsilyl)-*o*-xylyden)-cyclo-tetrastannan [3] mit herangezogen.

### Darstellung und Eigenschaften

#### (*t*-Bu<sub>2</sub>Sn)<sub>4</sub>

Di-*t*-butylzinn-dichlorid wurde mit *t*-Butylmagnesiumchlorid in siedendem Tetrahydrofuran umgesetzt [4]. Es fiel ein gelber Festkörper aus, der in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich war. Er konnte aus heissem Toluol umkristallisiert werden, wobei verzerrte vierseitige Prismen entstanden. Bei 200°C zersetzt sich die Verbindung zu elementarem Zinn unter Abspaltung der *t*-Butylgruppen.

#### (*t*-Am<sub>2</sub>Sn)<sub>4</sub>

In Analogie zur Darstellung der *t*-Butylverbindung wurde Di-*t*-amylzinn-dichlorid mit *t*-Butylmagnesiumchlorid reduziert. Das entstehende Produkt ist im Gegensatz zu (*t*-Bu<sub>2</sub>Sn)<sub>4</sub> auffallend gut löslich in organischen Lösungsmitteln; es bildet beim Umkristallisieren aus Chloroform gelbe prismenförmige Kristalle, die bei 150°C schmelzen.

### Strukturbestimmung

Die Abmessungen der Elementarzelle und das Kristallsystem wurden auf dem Vierkreis-Diffraktometer anhand von jeweils 25 ausgewählten Reflexen ermittelt.

TABELLE 1  
KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

	( <i>t</i> -Bu <sub>2</sub> Sn) <sub>4</sub>	( <i>t</i> -Am <sub>2</sub> Sn) <sub>4</sub>
Kristallabmessungen (mm)	0.3 × 0.3 × 0.35	0.6 × 0.3 × 0.35
Messtemperatur (K)	185	293
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	C2/ <i>m</i> (12)	P2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (14)
Elementarzelle		
<i>a</i> (pm)	1830.0(2)	1190.3(3)
<i>b</i> (pm)	1256.2(3)	1865.3(5)
<i>c</i> (pm)	942.0(3)	2417.3(9)
β (°)	115.05(2)	117.74(2)
<i>V</i> (nm <sup>3</sup> )	1.962	4.750
Formeleinheiten		
je Zelle	2	4
Dichte <sub>reorg.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.58	1.46
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	930.8	1043.2
Absorption μ (cm <sup>-1</sup> )	25.5	19.4
Bereich: θ (°)	< 20	< 22
Reflexe		
gemessen	955	6362
davon verwendet	836	5370
mit σ ( <i>I</i> )/ <i>I</i>	< 0.67	< 3.0
verfeinerte Parameter	48	205
<i>R</i> -Wert (ungew.)	0.058	0.055
<i>R</i> -Wert (gew.) <sup>a</sup>		0.067

<sup>a</sup> Wichtungsfaktor 1/(σ<sup>2</sup>(*F*) + 0.002 *F*<sup>2</sup>).

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE ( $U$ ) BZW. ANISOTROPE ( $U_{ij}$ )<sup>a</sup> TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN VON (t-Bu<sub>2</sub>Sn)<sub>4</sub>

Atom	$x$	$y$	$z$	$U$		
Sn(1)	0.11742(9)	0.0	0.03062(17)			
Sn(2)	0.0	0.16230(12)	0.0			
C(1)	0.2296(14)	0.0	0.2524(27)	0.031(6)		
C(2)	0.2127(19)	0.0	0.3995(36)	0.066(9)		
C(3)	0.2772(17)	0.1006(24)	0.2594(33)	0.102(9)		
C(4)	0.1598(14)	0.0	-0.1634(27)	0.031(6)		
C(5)	0.0911(16)	0.0	-0.3177(32)	0.048(8)		
C(6)	0.2039(17)	0.1056(24)	-0.1550(33)	0.103(9)		
C(7)	0.0349(9)	0.2711(14)	0.2066(18)	0.030(4)		
C(9)	0.0607(13)	0.2071(18)	0.3605(25)	0.067(6)		
C(10)	0.1052(16)	0.3412(23)	0.2191(31)	0.098(9)		
C(11)	-0.0379(18)	0.3395(25)	0.1893(34)	0.111(10)		

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sn(1)	0.013(1)	0.023(1)	0.022(1)	0.0	0.010(1)	0.0
Sn(2)	0.018(1)	0.018(1)	0.025(1)	0.0	0.012(1)	0.0

<sup>a</sup>  $\exp[-2\pi^2(h^2U_{11}a^{*2} + k^2U_{22}b^{*2} + l^2U_{33}c^{*2} + 2klU_{23}b^*c^* + 2hlU_{13}a^*c^* + 2hkU_{12}a^*b^*)]$ ;  $U_{ij}$  in  $10^4$  pm<sup>2</sup>.

Die Zahl der Formeleinheiten ergab sich aus raumchemischen Überlegungen [5]. Nach den Auslöschungsbedingungen ( $hkl$  nur für  $h + k = 2n$  vorhanden) kamen für die monoklin kristallisierende Verbindung (t-Bu<sub>2</sub>Sn)<sub>4</sub> die bereits von Farrar und Skinner [4] vorgeschlagenen Raumgruppen  $C2$ ,  $Cm$  oder  $C2/m$  in Frage; im Laufe der Strukturbestimmung zeigte sich, dass die zentrosymmetrische Gruppe  $C2/m$  gewählt werden konnte. Für (t-Am<sub>2</sub>Sn)<sub>4</sub> ergab sich aus den Auslöschungsbedingungen ( $h0l$  nur für  $l = 2n$ ,  $0k0$  nur für  $k = 2n$  vorhanden) die Raumgruppe  $P2_1/c$ .

Die Lagen der Zinnatome wurden für die t-Butylverbindung durch Patterson-Synthesen, für (t-Am<sub>2</sub>Sn)<sub>4</sub> durch direkte Methoden (SHELX [6], 591 Reflexe mit  $E > 1.5$ , 5649 Triplett-Phasenbeziehungen) bestimmt, die der Kohlenstoffatome durch anschließende Differenz-Fouriersynthesen. Auf die Lokalisierung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Die kristallographischen Daten beider Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt, die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren in Tab. 2 und Tab. 3.

## Diskussion der Strukturen

### (t-Bu<sub>2</sub>Sn)<sub>4</sub>

Die Zinnatome bilden einen planaren Vierring, nahezu ein Quadrat (Fig. 1). Durch die hohe Symmetrie der t-Butylgruppen und ihre isokline Anordnung kommt fast exakt die Molekülsymmetrie  $D_{4h}$  zustande, während die analoge Trimethylsilylmethylen-Verbindungen [2] trotz ebenfalls planarer Anordnung der Zinnatome nur  $C_{2h}$ -Symmetrie besitzt. Wegen ihrer hochsymmetrischen Struktur können die (t-Bu<sub>2</sub>Sn)<sub>4</sub>-Moleküle im Gitter sehr dicht aneinanderrücken: Der kleinste Abstand zwischen den Schwerpunkten von zwei CH<sub>3</sub>-Gruppen benachbarter Moleküle (390

TABELLE 3

ATOMKOORDINATION UND ISOTROPE ( $U$ ) BZW. ANISOTROPE ( $U_{ij}$ )<sup>a</sup> TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN VON (t-Am<sub>2</sub>Sn)<sub>4</sub>

Atom	$x$	$y$	$z$	$U$		
Sn(1)	0.15658(8)	0.27086(5)	0.25585(4)			
Sn(2)	0.30690(8)	0.22821(5)	0.38649(4)			
Sn(3)	0.52555(7)	0.30045(5)	0.38773(4)			
Sn(4)	0.35583(8)	0.37164(5)	0.27072(4)			
C(10)	0.1411(14)	0.1795(8)	0.1894(7)	0.077(4)		
C(11)	0.0460(17)	0.1236(10)	0.1935(8)	0.105(6)		
C(12)	0.0597(26)	0.0510(15)	0.1600(12)	0.187(10)		
C(13)	0.2781(16)	0.1495(10)	0.2123(8)	0.097(5)		
C(14)	0.0907(14)	0.2087(9)	0.1211(7)	0.088(5)		
C(15)	-0.0450(13)	0.3088(8)	0.2261(7)	0.077(4)		
C(16)	-0.0978(22)	0.3245(13)	0.1562(11)	0.155(8)		
C(17)	-0.2008(43)	0.3634(25)	0.1301(21)	0.414(22)		
C(18)	-0.1190(21)	0.2458(12)	0.2382(10)	0.144(8)		
C(19)	-0.0467(18)	0.3784(11)	0.2614(9)	0.120(6)		
C(20)	0.3252(18)	0.1101(10)	0.4128(9)	0.110(6)		
C(21)	0.2577(33)	0.0847(19)	0.4430(16)	0.245(14)		
C(22)	0.1267(24)	0.0836(14)	0.3744(11)	0.159(9)		
C(23)	0.4245(28)	0.1052(16)	0.4904(14)	0.231(12)		
C(24)	0.3707(18)	0.0638(10)	0.3761(9)	0.117(6)		
C(25)	0.2366(12)	0.2830(7)	0.4492(6)	0.066(4)		
C(26)	0.2192(15)	0.3607(9)	0.4295(8)	0.091(5)		
C(27)	0.1547(22)	0.4065(13)	0.4619(11)	0.151(9)		
C(28)	0.1099(15)	0.2480(9)	0.4401(8)	0.094(5)		
C(29)	0.3344(16)	0.2750(9)	0.5190(8)	0.095(5)		
C(30)	0.6617(12)	0.2205(7)	0.3790(6)	0.063(3)		
C(31)	0.7348(14)	0.1843(9)	0.4446(7)	0.084(5)		
C(32)	0.8250(18)	0.1215(10)	0.4423(9)	0.118(6)		
C(33)	0.5850(15)	0.1659(9)	0.3286(8)	0.092(5)		
C(34)	0.7533(14)	0.2604(9)	0.3594(7)	0.086(5)		
C(35)	0.6465(11)	0.3657(7)	0.4745(6)	0.059(3)		
C(36)	0.7740(13)	0.3869(8)	0.4781(7)	0.079(4)		
C(37)	0.7632(15)	0.4374(9)	0.4236(8)	0.095(5)		
C(38)	0.6743(14)	0.3174(8)	0.5327(7)	0.078(4)		
C(39)	0.5730(13)	0.4327(8)	0.4782(7)	0.072(4)		
C(40)	0.3084(11)	0.4848(7)	0.2861(6)	0.057(3)		
C(41)	0.4280(12)	0.5317(8)	0.3041(6)	0.070(4)		
C(42)	0.4146(16)	0.6093(10)	0.3271(8)	0.102(5)		
C(43)	0.2660(12)	0.4836(7)	0.3362(6)	0.066(4)		
C(44)	0.1959(13)	0.5133(8)	0.2242(7)	0.078(4)		
C(45)	0.4308(14)	0.3790(8)	0.1996(7)	0.078(4)		
C(46)	0.3555(16)	0.4274(10)	0.1448(8)	0.099(5)		
C(47)	0.2216(16)	0.3997(10)	0.1065(8)	0.104(5)		
C(48)	0.4486(14)	0.3031(9)	0.1785(7)	0.088(5)		
C(49)	0.5735(15)	0.4166(9)	0.2366(8)	0.090(5)		
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sn(1)	0.0516(5)	0.0706(6)	0.0433(5)	-0.0110(5)	0.0099(4)	-0.0100(4)
Sn(2)	0.0588(6)	0.0607(6)	0.0472(5)	-0.0036(5)	0.0213(4)	0.0020(4)
Sn(3)	0.0420(5)	0.0607(6)	0.0417(5)	0.0054(4)	0.0139(4)	-0.0041(4)
Sn(4)	0.0538(5)	0.0553(5)	0.0390(5)	-0.0002(4)	0.0172(4)	-0.0012(4)

<sup>a</sup> s. Anmerkung zu Tabelle 2.

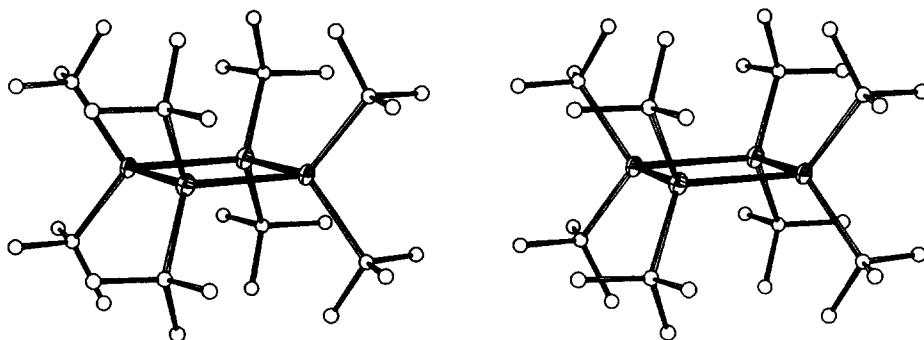


Fig. 1. Molekülstruktur von  $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4$ , Stereobild, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Sn.

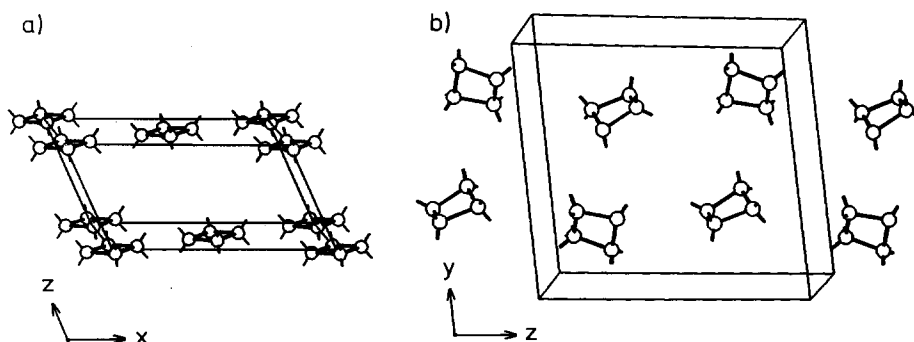


Fig. 2. Anordnung der Moleküle im Kristall. (a)  $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4$ . (b)  $(t\text{-Am}_2\text{Sn})_4$ .

pm) ist etwas kleiner als die Summe der Van der Waals-Radien der Methylgruppen (etwa 400 pm [7]). Derart kurze Abstände treten nach allen Seiten hin auf. Die Moleküle sind in Schichten parallel zu den Ringebenen so angeordnet, dass die *t*-Butylgruppen der einen Schicht gerade über den Molekülzentren der Nachbarschichten liegen (Fig. 2a). Die enge Nachbarschaft der Moleküle zusammen mit

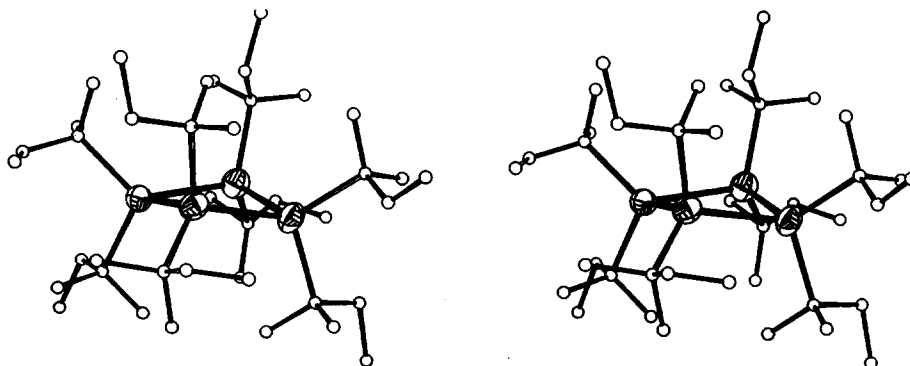


Fig. 3. Molekülstruktur von  $(t\text{-Am}_2\text{Sn})_4$ , Stereobild, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Sn.

der grossen Masse hat zur Folge, dass erhebliche Van der Waals-Kräfte wirksam werden. Da andererseits die Solvatationsenergie wegen des unpolaren Aufbaus wahrscheinlich klein sein wird, kann so vielleicht die Schwerlöslichkeit erklärt werden.

*(t-Am<sub>2</sub>Sn)<sub>4</sub>*

Der Zinnvierring ist hier nicht eben, sondern in einem Winkel von etwa 20° geknickt (Fig. 3), ähnlich wie bei Tetrakis( $\alpha,\beta$ -bis(trimethylsilyl)-*o*-xyliden)-cyclo-tetrastannan (29°) [3]. Diese Deformation und die niedrige Symmetrie der *t*-Amylgruppe führen dazu, dass die Moleküle weniger dicht gepackt und weniger regelmässig angeordnet sind (Fig. 2b) als bei Octa-*t*-butyl-cyclotetrastannan; die Van der Waals-Kräfte sind daher sicher kleiner, die *t*-Amylverbindung ist, wie oben erwähnt, leicht löslich.

Bei der Verbindung Di-*t*-amylzinnoxid [8] hatten wir beobachtet, dass die *t*-Amylgruppen im Kristallgitter fehlgeordnet waren. Auch bei der hier untersuchten Substanz konnten die Kohlenstoffatome von zwei *t*-Amylresten nur ungenau lokalisiert werden.

### Abstände und Winkel

Die Zinn-Zinn-Abstände (Tab. 4) in den hier beschriebenen Verbindungen sind die grössten, die bei Cyclostannanen bisher beobachtet wurden:

Octa- <i>t</i> -amyl-cyclo-tetrastannan		291.5–292.4 pm
Octa- <i>t</i> -butyl-cyclo-tetrastannan		288.7 pm
Hexakis(2,6-diethylphenyl)-cyclo-tristannan	[9]	285.4–287.0 pm
Tetrakis( $\alpha,\beta$ -bis(trimethylsilyl)- <i>o</i> -xyliden)-cyclo-tetrastannan	[3]	285.2 pm
Octa-trimethylsilylmethylen-cyclo-tetrastannan	[2]	282.9–283.4 pm
Dodeka-benzyl-cyclo-hexastannan	[1]	279.2–282.1 pm
Dodeka-phenyl-cyclo-hexastannan	[1,10]	277.3–279.1 pm

Es ist bemerkenswert, dass grosse Abstände vor allem bei Polystannanen mit stark raumbeanspruchenden Organylresten auftreten.

Die Frage der Raumerfüllung scheint überhaupt für die Molekülstruktur der organosubstituierten Polystannane eine grosse Rolle zu spielen. So liegen bei Octa-*t*-butyl-cyclo-tetrastannan die Schwerpunkte der Methylgruppen von *t*-Butylresten, die an benachbarte Zinnatome gebunden sind, viel näher beieinander (370 pm) als von der Summe der Wirkungsradien (etwa 400 pm) her zu erwarten wäre. Die *t*-Butylgruppen sind offenbar innerhalb des Moleküls enger gepackt als ihrem natürlichen Raumbedarf entspricht. Dadurch werden die Zinnatome auseinandergedrängt, was zu dem erwähnten grossen Sn-Sn-Abstand führt; die Organylreste werden nach aussen verschoben, wodurch die Abstände der tertiären Kohlenstoffatome zum Zinn (Tab. 4) grösser, die Winkel C-Sn-C kleiner werden als bei vergleichbaren *t*-Butyl-Zinn-Verbindungen [8,11]. Ring und Gesamtmolekül stehen dadurch und wegen der starken Abweichung der Ringwinkel (90°) vom Tetraederwinkel unter grosser Spannung. Diese Ringspannung und die starke Abschirmung der Zinnatome durch die Organylgruppen mit hoher Raumbeanspruchung erklären

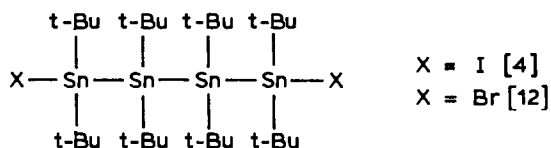
TABELLE 4  
ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°)

<i>(t-Bu<sub>2</sub>Sn)<sub>4</sub></i>			
Sn(1)–Sn(2)	288.7(2)	Sn(2)–Sn(1)–Sn(2')	89.87(6)
		Sn(1)–Sn(2)–Sn(1')	90.13(6)
Sn(1)–C(1)	222(2)	C(1)–Sn(1)–C(4)	105.2(9)
Sn(1)–C(4)	227(3)		
Sn(2)–C(7)	224(2)	C(7)–Sn(2)–C(7')	104.8(6)
C–C <sup>a</sup>	153(2)	C–C–C <sup>a</sup>	109(4)
<i>(t-Am<sub>2</sub>Sn)<sub>4</sub></i>			
Sn(1)–Sn(2)	292.3(1)	Sn(4)–Sn(1)–Sn(2)	89.3(3)
Sn(2)–Sn(3)	291.8(1)	Sn(1)–Sn(2)–Sn(3)	88.8(2)
Sn(3)–Sn(4)	292.0(1)	Sn(2)–Sn(3)–Sn(4)	89.2(2)
Sn(4)–Sn(1)	291.4(1)	Sn(3)–Sn(4)–Sn(1)	89.0(2)
Sn(1)–C(10)	229(1)	C(10)–Sn(1)–C(20)	106.3(5)
Sn(1)–C(20)	227(1)		
Sn(2)–C(30)	228(2)	C(30)–Sn(2)–C(40)	105.3(6)
Sn(2)–C(40)	228(1)		
Sn(3)–C(50)	228(1)	C(50)–Sn(3)–C(7)	105.3(4)
Sn(3)–C(60)	227(1)		
Sn(4)–C(70)	226(1)	C(70)–Sn(4)–C(80)	106.4(5)
Sn(4)–C(80)	228(1)		
C–C <sup>a</sup>	155(7)	C–C–C <sup>a</sup>	109(9)

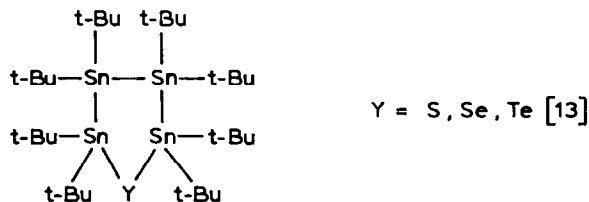
<sup>a</sup> Mittelwert.

einige Reaktionen der untersuchten Verbindungen mit Halogenen und Chalkogenen:

(1) Infolge der Ringspannung wird bei einer solchen Reaktion der Vierring gespalten, jedoch zunächst offenbar nur an einer Stelle. Mit den weniger reaktionsfähigen Elementen Brom, Jod, Schwefel, Selen, Tellur und unter milden Bedingungen (Raumtemperatur, kein Überschuss an Reagenzien) wird ein weiterer Angriff der Reaktionspartner verhindert, wahrscheinlich wegen der starken Abschirmung der Zinnatome durch die *t*-Butylgruppen. Es bilden sich so z.B. die Verbindungen

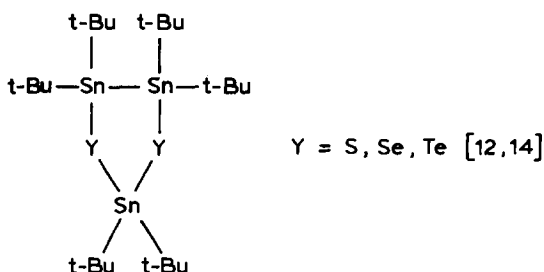
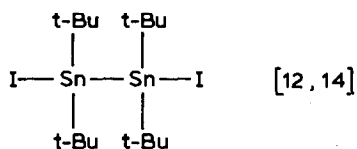


oder

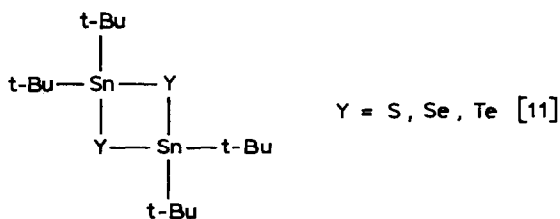
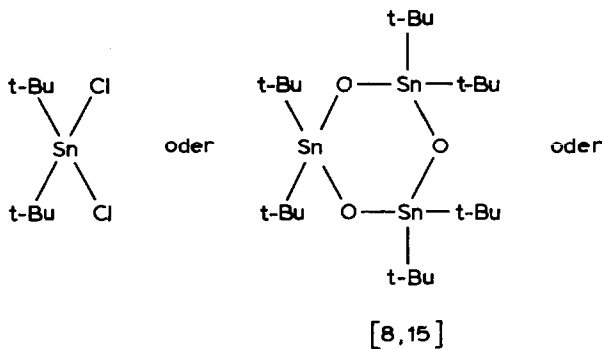


(2) Führt man die Reaktion mit den gleichen Partnern (in stöchiometrischen

Mengen) dagegen in der Hitze durch, so wird die Abschirmung teilweise aufgehoben, was zur Spaltung weiterer, aber nicht aller Zinn-Zinn-Bindungen führt. So konnten die folgenden Produkte abgefangen werden:



(3) In der Wärme und mit einem Überschuss der oben genannten Halogene oder Chalkogene, bei den wesentlich stärker oxydierend wirkenden Partnern Chlor oder Sauerstoff bereits bei Raumtemperatur, ist schliesslich die Abschirmung vollständig unwirksam, es werden alle Zinn-Zinn-Bindungen gespalten, wobei Verbindungen wie



entstehen.

### Kernresonanzspektren

Von  $(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4$  wurden  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren bei Raumtemperatur und auch (wegen der Schwerlöslichkeit) bei  $100^\circ\text{C}$  aufgenommen. Wie aus Tab. 5 zu ersehen,



TABELLE 5

 $^{119}\text{Sn}$ -NMR-SPEKTREN EINIGER DIORGANYL-CYCLO-STANNANE

	$\delta$ (ppm)	$^1J$ (Hz)	$^2J$ (Hz)	$^3J$ (Hz)	Lit.
$(t\text{-Am}_2\text{Sn})_4$	101	1339	1573	–	
$(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4$	(25°C) (100°C)	89 99	– 1195	– 1658	– –
$(\text{Tmsm}_2\text{Sn})_4$	–76.8	624	3850	–	[16]
$(\text{Me}_2\text{Sn})_6$	–231	941 <sup>a</sup>	275 <sup>a</sup>	178 <sup>a</sup>	[17]
$(\text{Ph}_2\text{Sn})_6$	–208	1067	777	68	[10]
$(\text{Bz}_2\text{Sn})_6$	–140.1	769	363	–	[1]
$(\text{Ar}_2\text{Sn})_3$ <sup>b</sup>	–378.9	3017	–	–	[16]
$(\text{Ar}_2\text{Sn})_3$ <sup>c</sup>	–416.5	2285	–	–	[16]

<sup>a</sup> Keine Zuordnung angegeben; <sup>b</sup> Ar = Triisopropylphenyl; <sup>c</sup> Ar = Diethylphenyl.

ist die chemische Verschiebung bei höherer Temperatur etwas grösser. Bei der *t*-Butyl- und bei der *t*-Amyl-Verbindung beobachtet man die Resonanzsignale, bezogen auf den Standard Tetramethylzinn, bei kleinerem Feld (+99 bis +101 ppm, Tab. 5) – im Gegensatz zu anderen Diorganyl-cyclo-stannanen (–76.8 bis –416.5 ppm).

Die Kopplungen  $J(^{117}\text{Sn}\text{--}^{119}\text{Sn})$  können bei den hier untersuchten Verbindungen eindeutig zugeordnet werden: Die  $^1J$ -Kopplung erfolgt im Vierring zu zwei benachbarten Zinnatomen, die  $^2J$ -Kopplung dagegen nur zu einem; letztere muss also

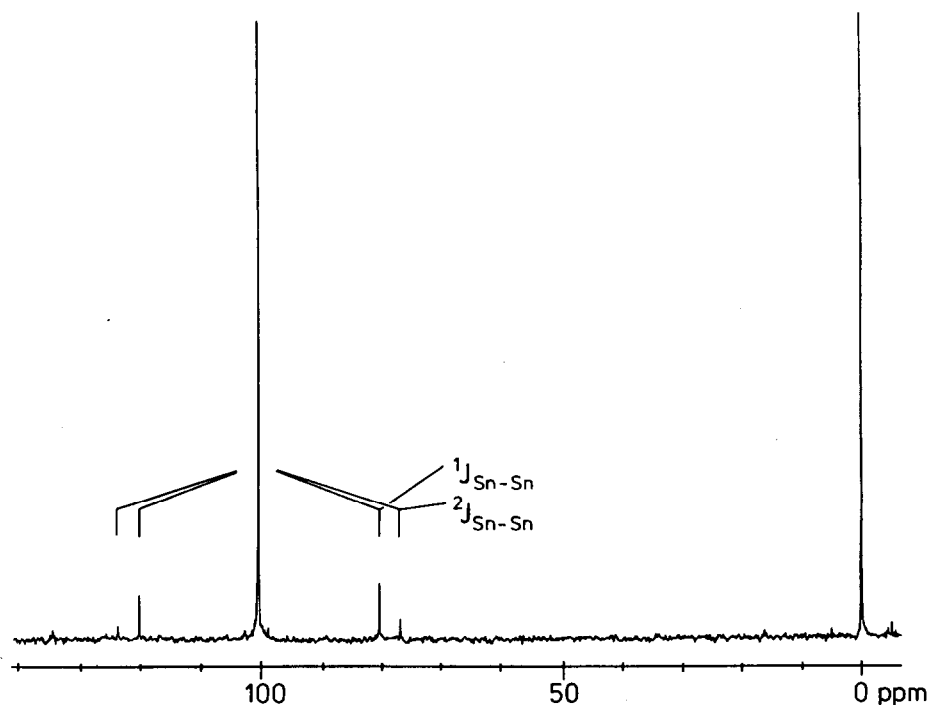


Fig. 4.  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von  $(t\text{-Am}_2\text{Sn})_4$  mit Kopplungen. Standard Tetramethylzinn.

Signale geringerer Intensität erzeugen. Es zeigt sich nun die Besonderheit (Fig. 4), dass in beiden Vierringen (und auch in Octa-trimethylsilylmethylen-cyclo-tetrastannan [16]) die  $^1J$ -Kopplungs-Satelliten näher beim Hauptsignal gefunden werden als die  $^2J$ -Signale; letztere liegen ungewöhnlich weit auseinander, diese Kopplung ist also bemerkenswert gross.

## Experimentelles

Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Daten von  $(t\text{-Am}_2\text{Sn})_4$  wurden in  $\text{CDCl}_3$ , die von  $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4$  in deuteriertem Toluol jeweils gegen  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  als internen Standard mit dem Gerät WH 90 (Fa. Bruker) gemessen.

Die Rechnungen zur Strukturbestimmung wurden auf der Anlage IBM 370/168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn unter Verwendung des Programmsystems SHELX-76 [6] und der Programme ORTEP [18] und KPLOT [19] ausgeführt.

## Dank

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

## Literatur

- 1 H. Puff, Ch. Bach, H. Reuter und W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 17.
- 2 V.K. Belsky, N.N. Zemlyansky, N.D. Kolosova und I.V. Borisova, *J. Organomet. Chem.*, 215 (1981) 41.
- 3 M.F. Lappert, W.P. Leung, C.L. Raston, A.J. Thorne, B.W. Skelton und A.H. White, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) C28.
- 4 W.V. Farrar und H.A. Skinner, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 434.
- 5 W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934; Angleichung der Werte für metallorganische Verbindungen: W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 6 G.M. Sheldrick, *SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- 7 L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, 1968, S.245.
- 8 H. Puff, W. Schuh, R. Sievers, W. Wald und R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 271.
- 9 S. Masamune, L.R. Sita und D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 630.
- 10 M. Dräger, B. Mathiasch, L. Ross und M. Ross, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 506 (1983) 99.
- 11 H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt und R. Zimmer, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 547.
- 12 W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 13 H. Puff, A. Bongartz, W. Schuh und R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.*, 248 (1983) 61.
- 14 B. Gödert, Dissertation, Bonn 1979.
- 15 H. Puff, W. Schuh, R. Sievers und R. Zimmer, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 591.
- 16 S. Masamune und L.R. Sita, *J. Amer. Chem. Soc.*, 107 (1985) 6390.
- 17 B. Watta, W.P. Neumann und J. Sauer, *Organometallics*, 4 (1985) 1954.
- 18 C.K. Johnson, *ORTEP: A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.
- 19 R. Hundt, *KPLOT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchungen von Kristallstrukturen*, Bonn 1979.