

CYCLISCHE DIAZASTANNYLENE

XI *. RINGE UND KÄFIGE MIT DIMETHYLBIS(METHYLAMIDO)SILAN-LIGANDEN AM ZWEIWER- TIGEN ZINN

M. VEITH *, M. GROSSER und O. RECKTENWALD

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

(Eingegangen den 4. Februar 1981)

Summary

SnCl_2 and $(\text{LiNMe})_2\text{SiMe}_2$ ($\text{Me} = \text{CH}_3$) react with precipitation of LiCl to give the molecular polycycle $(\text{Me}_2\text{Si})_3(\text{NMe})_5\text{Sn}_2$ (I) and the polymer $(\text{SnNMe})_n$ (II). I can also be synthesized when the stannylene $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)_2\text{Sn}$ is treated with dimethylbis(methylamino)silane, the cage $(\text{Me}_2\text{Si})(\text{NMe})_5\text{Sn}_4$ (III) resulting as a byproduct, if the reaction is run without solvent. ^1H NMR spectra and an X-ray structure investigation reveal the structures of I and III: the framework of I consists of a four-membered Sn_2N_2 -cycle bridged in the 1,3-position by the atomic sequence $-\text{Si}-\text{N}-\text{Si}-$ and in the 2,4-position by $-\text{N}-\text{Si}-\text{N}-$, III resembles a "basketane", four tetrahedrally oriented tin atoms and four nitrogen atoms forming a cube, one edge of which is enlarged by the Me_2SiNMe -group. III exhibits valence fluctuations at ordinary temperatures in organic solvents as is deduced from NMR spectra.

Zusammenfassung

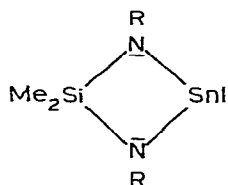
SnCl_2 und $(\text{LiNMe})_2\text{SiMe}_2$ ($\text{Me} = \text{CH}_3$) reagieren unter Abspaltung von LiCl zu dem molekularen Polycyclus $(\text{Me}_2\text{Si})_3(\text{NMe})_5\text{Sn}_2$ (I) und zu polymerem $(\text{SnNMe})_n$ (II). I kann auch durch Einwirkung von Dimethylbis(methylamino)silan auf das Stannylene $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)_2\text{Sn}$ dargestellt werden, wobei weiterhin der Käfig $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe})_5\text{Sn}_4$ (III) entsteht, wenn ohne Lösungsmittel gearbeitet wird. Auf Grund von ^1H -NMR-Spektren und einer Röntgenstrukturanalyse ergeben sich für I und III folgende Strukturen: das Molekülgerüst von I besteht aus einem Sn_2N_2 -Vierring, der in 1,3-Position die Atomsequenz $-\text{Si}-\text{N}-\text{Si}-$

* Für X. Mitteilung siehe Lit. 1.

und in 2,4-Position —N—Si—N— als Brücken trägt; III hat die Struktur eines "Basketans": vier tetraedrisch ausgerichtete Zinnatome und vier Stickstoffatome bilden einen Würfel, in dessen eine Kante eine MeNSiMe₂-Einheit eingeschoben ist. Die NMR-Spektren zeigen an, dass in III bei Zimmertemperatur in organischen Lösungsmitteln Bindungsfluktuationen auftreten.

Einleitung

Wie wir zeigen konnten, lassen sich Eigenschaften und Strukturen der cyclischen Diazastannylene A in entscheidendem Masse durch Variation der orga-

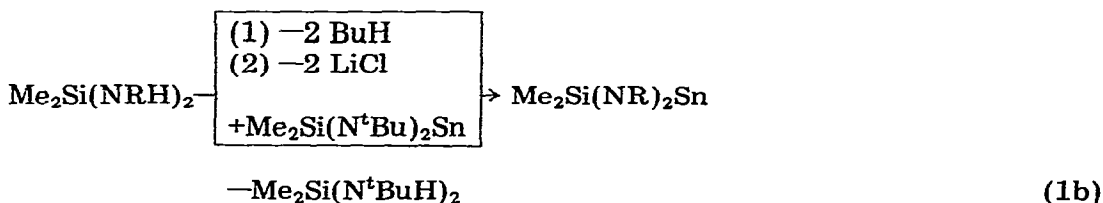


(A)

nischen Liganden R an den Stickstoffatomen beeinflussen [2]. Steht für R die t-Butylgruppe, so handelt es sich bei A um ein in Lösung und teilweise auch im Festkörper monomeres Molekül [3,4], während A bei Verwendung der Isopropylgruppe in Lösung und im Kristall dimer vorliegt [2]. Es hat uns interessiert, welchen Einfluss eine weitere Reduzierung der sterischen Wirkung des Liganden R auf Reaktivität und Struktur von A hat, bzw. ob ein Diazasilastannan(II)-System unter diesen Bedingungen überhaupt noch stabil ist. Im folgenden berichten wir über die Ergebnisse beim Versuch zur Darstellung von N,N'-Dimethylderivaten von A.

Zur Umsetzung von Dimethylbis(methylamino)silan mit Zinn(II)chlorid bzw. mit 1,3-Di-t-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidin

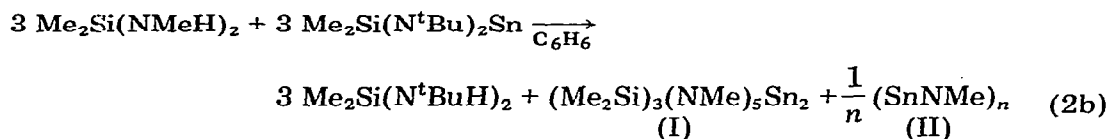
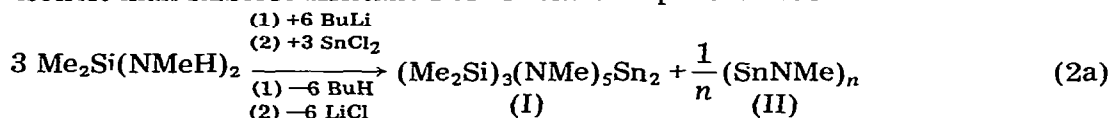
Cyclische Diazastannylene lassen sich durch eine einfache Wurtzsynthese aus den dimetallierten Diorganyldiazasilanen und Zinn(II)-chlorid entsprechend Reaktionsgleichung 1a darstellen [3]. Alternativ hierzu bietet sich auch die Möglichkeit an, einen Ligandenaustausch am Zinn im 1,3-Di-t-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidin vorzunehmen, da das entstehende



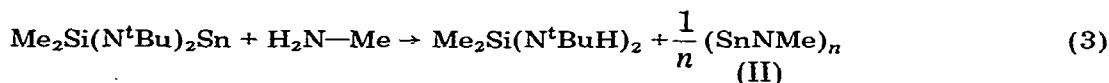
Bu = Butyl, ^tBu = t-Butyl, R = organischer Rest

Dimethylbis(*t*-butylamino)silan eine gute Abgangsgruppe darstellt [5] (Umaminierung, Gl. 1b).

Wir haben beide Wege bei der beabsichtigten Darstellung eines 1,2,2,3-Tetramethyl-1,3,2,4 λ^2 -Diazasilastannetidins beschrieben. Wie in den Gleichungen 2a und 2b dargestellt, lässt sich neben den erwarteten Umsetzungsprodukten (Lithiumchlorid bzw. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{BuH})_2$) kein Stannylen nachweisen. Statt dessen isoliert man farblose Kristalle I sowie ein amorphes unlösliches Pulver II. Um

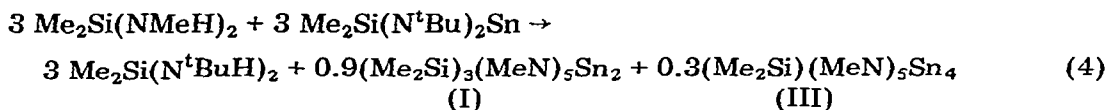


die analytisch gefundene Zusammensetzung von II unabhängig zu beweisen, haben wir, unseren Erfahrungen aus der Aminolyse von Diazastannylenen folgend [5,6], 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 λ^2 -diazasilastannetidin mit Methylamin umgesetzt (Gl. 3).



Neben dem erwarteten Diaminosilan scheidet sich als einziges Produkt ein unlösliches Pulver aus, das in Eigenschaften und Zusammensetzung II entspricht. Im Unterschied zur entsprechenden Reaktion des Stannylens mit *t*-Butylamin entstehen keine Sn-N-Käfigmoleküle wie etwa $(\text{SnN}^t\text{Bu})_4$, das eine cubanähnliche Struktur besitzt [5].

Trotz Variation von Lösungsmittel, Temperatur und Konzentration bei Reaktionen 2a und 2b ist es uns nicht gelungen, II kristallin zu erhalten. Bei einem dieser Versuche, bei dem wir die Reaktion 2b ohne Lösungsmittel durchführten, beobachteten wir nur eine geringe Abscheidung von amorphem $(\text{SnNMe})_n$ und die gleichzeitige Bildung von orangefarbenen Kristallen. Die genaue Analyse der Reaktion führt zu Gl. 4.



Da wir nur geringe Substanzmengen der neuen Verbindung III isolieren konnten, charakterisierten wir III ausser über $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mittels einer Röntgenstrukturanalyse.

Die Molekülstrukturen der Käfigverbindungen $(\text{Me}_2\text{Si})_3(\text{NMe})_5\text{Sn}_2$ und $(\text{Me}_2\text{Si})(\text{NMe})_5\text{Sn}_4$

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von I und III in benzolischer Lösung sind in Fig. 1

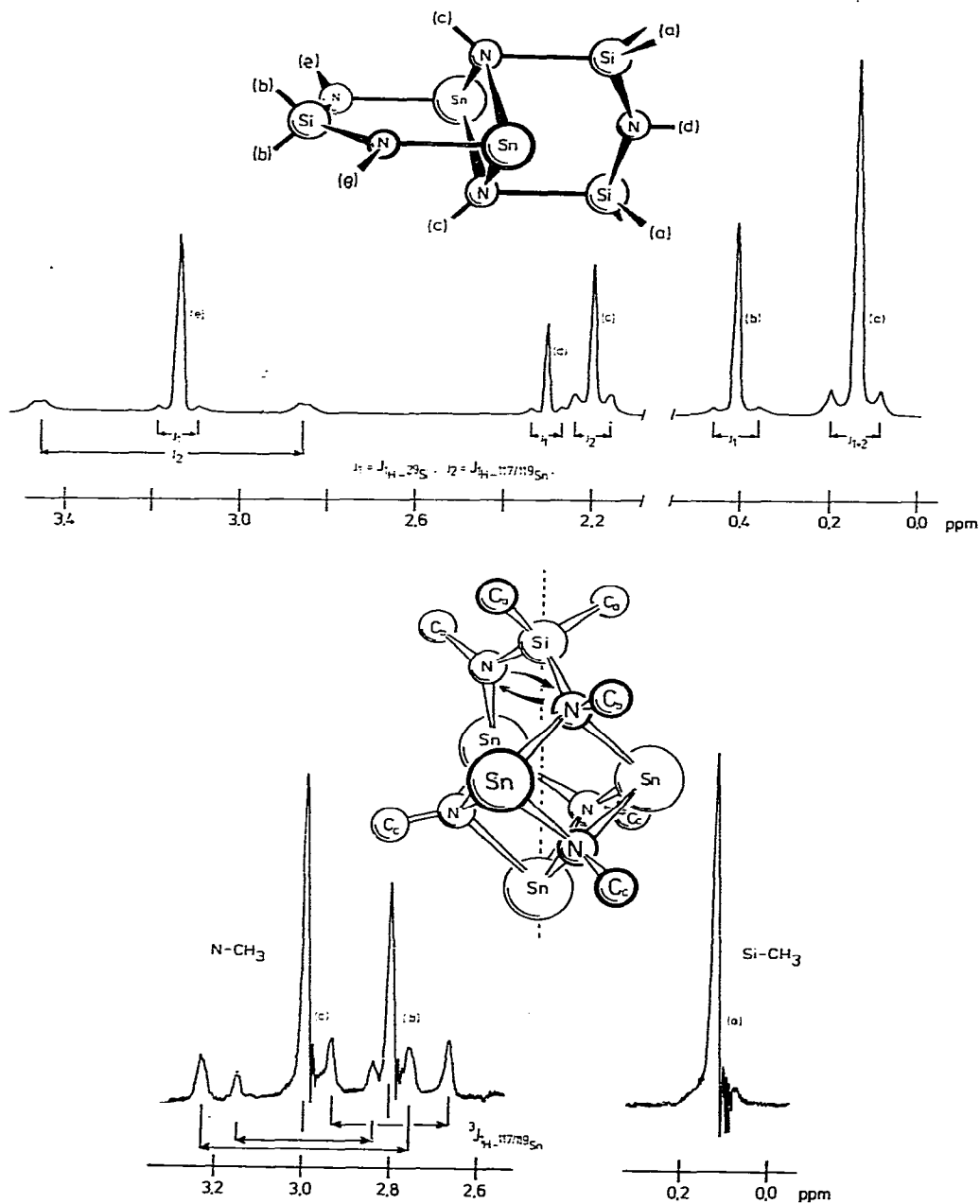


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von I und III. Die Zahlenwerte für chem. Verschiebungen und Kopplungen sind aus Tab. 1 zu entnehmen. In den Modellen stehen für Methylgruppen entweder Buchstaben ((a), (b) . . .) oder C-Atome (C_a , C_b . . .).

dargestellt, die daraus abgeleiteten Daten in Tabelle 1 zusammengefasst. Es fällt auf, dass in beiden Spektren Hauptsignale von Satellitensignalen begleitet sind. Diese rühren von der Kopplung der Wasserstoffkerne ^1H mit den Kernen ^{29}Si , ^{117}Sn und ^{119}Sn (alle Kerne mit Spin 1/2) her, deren Anteile am natürlichen

TABELLE 1

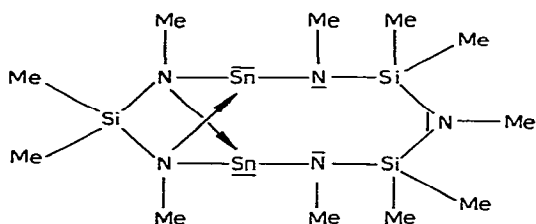
¹H-NMR-SPEKTREN VON I UND III^a

	δ (ppm)	Integration (einschl. Satellit.)	Verh. von Satellitenflächen zu Hauptsignal (gef. (ber.) (%))	$J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn})$ bzw. $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$
Ia	0.14	4	20.1 (20.9)	6.3
Ib	0.41	2	5.8 (4.7)	6.1
Ic	2.20	2	31.4 (32.4)	4.8
Id	2.29	1	8.9 (9.4)	4.6
Ie	3.14	2	6.1; 16.4 (4.7; 16.2)	5.5; 36.5
IIIa ^b	0.12	2	—	—
IIIb ^b	2.80	2	42 (48.6)	15.7
IIIc ^b	2.99	3	29; 14 (32.4; 16.2)	27.7; 18.2

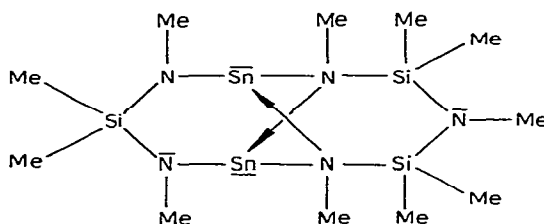
^a Die chemischen Verschiebungen (δ -Werte positiv zu tieferem Feld gegenüber internem Tetramethylsilan) sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. ^b +30 bis -40°C ; bei -50°C : (a) 0.12, (b) 2.86, (c) 3.10 ppm, Schultern bei (b) und (c).

Element 4.7%, 7.6% bzw. 8.6% ausmachen. Die Kopplungskonstanten liegen für $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$ im Bereich von 3–6 Hz und für $J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn})$ im Bereich von 6–36 Hz ($J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn})$ und $J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})$ sind im Bereich 0–30 Hz nicht aufgelöst), was einer Kopplung über mehrere Bindungen hinweg entspricht. Die Satellitensignale lassen sich recht vorteilhaft zur Strukturbestimmung heranziehen; so kann man z.B. sehr einfach unterscheiden, ob eine $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ -Gruppe an einem Zinnatom (Verhältnis der Satellitensignale zum Hauptsignal = 16.2%), an zwei (32.4%) oder an drei Zinnatome (48.6%) gebunden ist. In einem Fall (Signal (a) im ¹H-NMR-Spektrum von I) sind die Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn})$ und $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$ nahezu gleich, so dass sich die integralen Flächen addieren.

Nach Auswertung der Spektren in der oben geschilderten Weise ergeben sich für die Verbindung I die beiden Strukturvorschläge B und C. Beide Modelle



(B)



(C)

beinhalten einen zehngliedrigen Ring, der auf Grund intramolekularer Säure–Base-Beziehung zwischen Stickstoffatomen und den zweiwertigen Zinnatomen zusätzlich überbrückt ist. Struktur B scheidet aus zweierlei Gründen aus: zum

einen wird die durch Brückenbindungen erzeugte Ringspannung ungleichmässig auf das Molekül verteilt und zum anderen lässt sich die für Signal (a) beobachtete $J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn})$ -Kopplung nicht erklären (4 Bindungen!). Demnach verbleibt das Modell C, dessen Punktsymmetrie $mm (C_{2v})$ beträgt: an einen zentralen $\text{Sn}_2(\text{NMe})_2$ -Vierring sind in zwei orthogonal zueinander ausgerichteten Ebenen dreizählige Brücken ($-\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe})\text{SiMe}_2-$) bzw. ($-\text{MeN}(\text{Me}_2\text{Si})\text{NMe}-$) geknüpft (Fig. 1). Die Stickstoffatome in den Brücken sind folglich sp^2 -hybridisiert, was die relativ grossen Werte für $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn})$ (Tab. 1) erklärt. Die Stickstoffatome des Sn_2N_2 -Vierrings sind tetraedrisch koordiniert (sp^3) und zeichnen sich durch kleinere Kopplungskonstanten aus. Ergänzt man in Fig. 1 die Koordinationsfigur um die Zinnatome durch das einsame Elektronenpaar, so wird ersichtlich, dass letzteres auf die Methylgruppen des Siliciums weist. Es erscheint daher plausibel, die für die Protonen der Silylgruppe beobachteten H—Sn Kopplungen (Satelliten bei Ia) auf diese "through space"-Wechselwirkung zurückzuführen.

Während sich die Struktur des Polycyclus I zweifelsfrei aus dem ^1H -NMR-Spektrum ableiten lässt, muss man zur Erklärung des entsprechenden Spektrums von III (Fig. 1 und Tab. 1) die Molekülstruktur voraussetzen. In Fig. 2 ist die aus Röntgenbeugungsdaten abgeleitete Struktur (siehe folgenden Abschnitt) dargestellt, wobei die an den Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome nicht gezeichnet sind. Das Gerüst des Moleküls baut sich aus einem cubanartigen Sn_4N_4 -Käfig auf, in dessen eine Kante die Brücke $(\text{Me})_2\text{Si}-\text{N}(\text{Me})$ eingeschoben ist (zur weiteren Beschreibung der Struktur vergleiche weiter unten).

Wegen der $C_s(m)$ -Punktsymmetrie von III erwarten wir im ^1H -NMR-Spektrum 5 Signale für die chemisch unterschiedlichen Methylgruppen. Das in Fig. 1 dargestellte Spektrum besteht bei Raumtemperatur aber nur aus 3 Linien, die man auf Grund der chemischen Verschiebungen einer Me_2Si - und zwei MeN -

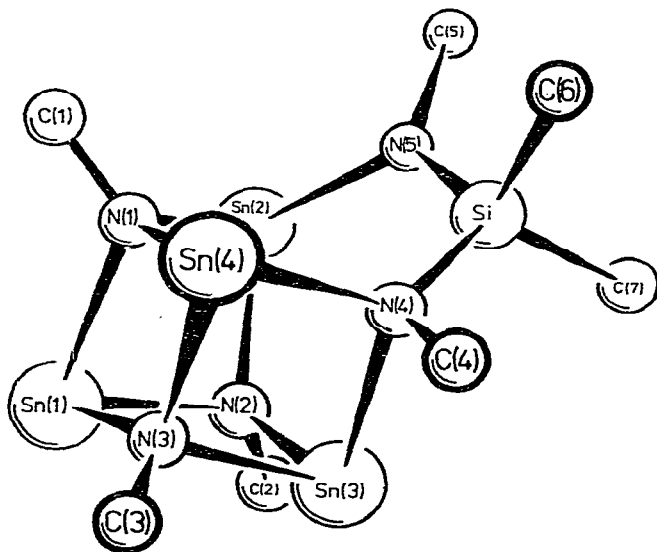


Fig. 2. Die Molekülstruktur von $\text{Sn}_4(\text{NMe})_5\text{SiMe}_2$ (III) nach Röntgenstrukturanalyse. Jedes gezeichnete Kohlenstoffatom hat noch 3 Wasserstoffatomen.

Gruppierungen zuordnen muss. Es folgt hieraus, dass das Molekül III in Lösung offenbar eine höhere Punktsymmetrie annimmt, ein Vorgang, der nur unter der Annahme einer Bindungsfluktuation innerhalb von III zu verstehen ist. Die Gleichheit der drei ausschliesslich von Zinnatomen koordinierten N—Me-Gruppen bzw. der zwei an Zinn- und Silicium-atomen gebundenen N—Me-Gruppen bedingt $C_{3v}(3m)$ -Symmetrie, wie in Fig. 1 angedeutet. Erstere sind von zwei chemisch äquivalenten und einem nicht äquivalenten Zinnatom koordiniert, was sich in zwei unterschiedlichen $^3J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn})$ -Kopplungen im Integrationsverhältnis 2/1 widerspiegelt, während letztere nur einer Sorte Zinnatome benachbart sind (vgl. Fig. 1 und Tab. 1).

Der hieraus resultierende Mechanismus für die Fluktuation im Molekül III ist in Fig. 3 nochmals gesondert dargestellt. Nach Durchlaufen eines Übergangszustandes, in dem einem Zinnatom kurzzeitig eine vierfache Koordination zukommt, entsteht eine zum Ausgangsmolekül identische Spezies. Die Fluktuation wird offenbar durch die unterschiedliche Bindigkeit der Stickstoffatome in der $(\text{Me})\text{N}-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{N}(\text{Me})$ -Brücke ausgelöst, was zu einem dauernden Wechsel des Hybridisierungszustandes sp^2 nach sp^3 an den N-Atomen führt (siehe auch Struktur!). Numeriert man die Zinnatome durch, so erwartet man 3 Übergangszustände von der in Fig. 3 dargestellten Art. Im zeitlichen Mittel und über mehrere Moleküle verteilt, kann man die zugrundeliegende Bewegung als eine "Rotation" der $(\text{Me})\text{N}-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{N}(\text{Me})$ Einheit über der $\text{Sn}_3(\text{NMe})_3\text{Sn}$ -Basis verstehen (Propeller-Bewegung).

Es folgt aus den bisherigen Betrachtungen, dass sich diese Rotation "einfrieren" lassen sollte. In der Tat kristallisiert III im Molekülkristall in einer Struktur mit asymmetrischer $(\text{Me})\text{N}-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{N}(\text{Me})$ -Brücke (Fig. 2). In Toluollösung bleibt das ^1H -NMR-Spektrum von III im Temperaturbereich $+30^\circ\text{C}$ bis -40°C unverändert. Bei -50°C tritt jedoch eine drastische Verschiebung der N—Me-Signale auf, die Satelliten-Struktur ändert sich und die mittlere Halbwertsbreite der Signale nimmt unter Ausbildung von Schultern zu. Es ist uns

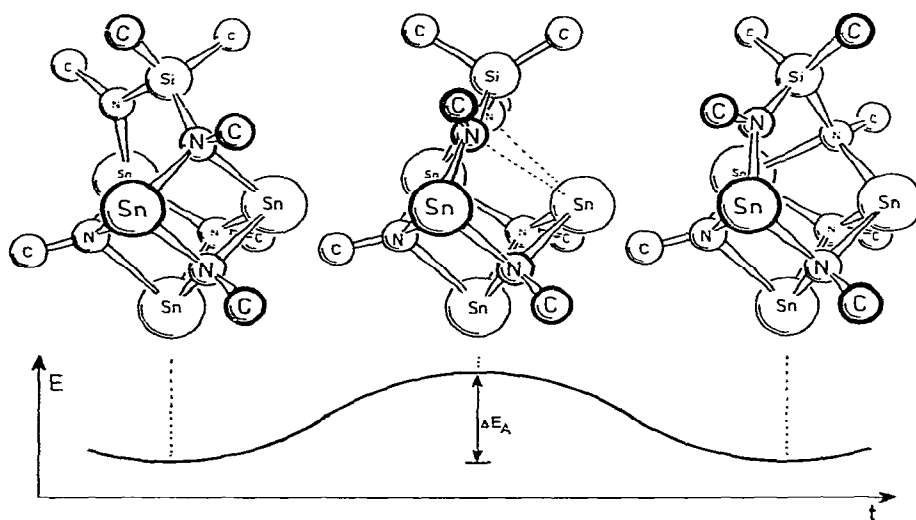


Fig. 3. Zur Bindungsfluktuation im Molekül III (Erläuterung im Text).

TABELLE 2

KRISTALLDATEN VON III ($C_7H_{21}N_5SiSn_4$)monoklin, $P2_1/c$ mit $Z = 4$. $a = 1018.2(8)$, $b = 1237(1)$, $c = 1437(1)$ pm, $\beta = 98.3(1)^\circ$; $V = 1791 \times 10^6$ pm³. $\mu = 51.76$ cm⁻¹ für Mo- K_α ; $D_x = 2.51$ g/cm³.

leider nicht gelungen, das erwartete 5-Linien-Spektrum von III bei weiterer Temperaturerniedrigung zu beobachten, da wegen der zunehmend schlechteren Löslichkeit der Substanz die Signale im Untergrundrauschen verschwinden. Die beschriebene Signalaufweitung erscheint uns aber ein sicheres Anzeichen für das Vorliegen der "eingefrorenen" Struktur.

Röntgenstrukturbestimmung von III

Die Kristalldaten des Polycyclus III sind in der Tabelle 2 zusammengefasst. Zur röntgenographischen Strukturbestimmung wurden an einem Vierkreisdiffraktometer der Firma Stoe (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega-2\theta$ -scan) die Intensitäten von 3144 Reflexen gemessen. Die Kristalle zersetzen sich während der Messung, wobei es uns nur unvollständig gelang, den Datensatz durch eine lineare Korrektur zu verbessern. Aus diesem Grunde lässt sich das Strukturmodell nur bis zu einem R -Wert von 16.5% verfeinern. Zur Lösung der Struktur verwendeten wir Patterson-Methoden; der Tetraeder aus den vier Zinnatomen bot sich als Bildsuchfunktion [6] an. Wegen der schlechten Daten verzichteten wir auf eine vollständige Verfeinerung und beschränkten uns auf isotrope Temperaturfaktoren. In Tabelle 3 sind die Koordinaten der Atome und in Tabelle 4 einige wichtige Bindungslängen und -winkel zusammengestellt, wobei

TABELLE 3

KOORDINATEN DER ATOME UND TEMPERATURFAKTOREN IN DER KRISTALLSTRUKTUR VON III^a

	x	y	z	B (10 ⁴ pm ²)
Sn(1)	-0.0053(3)	0.5142(3)	0.3778(2)	2.6(1)
Sn(2)	0.1677(4)	0.4056(3)	0.2262(2)	2.8(1)
Sn(3)	0.3079(3)	0.5776(3)	0.4404(2)	2.6(1)
Sn(4)	0.1241(4)	0.7063(3)	0.2574(2)	2.7(1)
Si	0.424(1)	0.591(1)	0.2200(8)	2.9(1)
N(1)	0.031(3)	0.546(3)	0.229(3)	2.6(6)
N(2)	0.191(4)	0.442(3)	0.382(3)	2.6(6)
N(3)	0.117(4)	0.663(3)	0.407(3)	2.6(6)
N(4)	0.341(4)	0.656(3)	0.301(3)	2.5(6)
N(5)	0.322(4)	0.488(3)	0.171(3)	3.0(7)
C(1)	-0.086(5)	0.544(5)	0.146(4)	3.7(9)
C(2)	0.242(6)	0.337(6)	0.440(4)	4.4(9)
C(3)	0.087(6)	0.750(5)	0.474(4)	3.9(9)
C(4)	0.424(7)	0.767(6)	0.343(5)	6(1)
C(5)	0.345(5)	0.449(4)	0.075(4)	4(1)
C(6)	0.470(8)	0.690(7)	0.121(5)	6(1)
C(7)	0.592(7)	0.546(6)	0.283(5)	5(1)

^a Die B -Werte beziehen sich auf den Temperaturfaktor $\exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2)$. Die Standardabweichungen in Klammern sind den letzten Ziffern der Funktionswerte zuzuordnen.

TABELLE 4

BINDUNGSLÄNGEN UND -WINKEL IN $C_7H_{21}N_5SiSn_4$ (III) ^a

Sn—N(1,2,3)	222(3)	N—Sn(1)—N	3 × 81.3(9)
Sn(2)—N(5)	212(3)	N—Sn(2)—N	2 × 103(4); 79(1)
Sn(3,4)—N(4)	229(0)	N—Sn(3,4)—N	2 × 82.3(9); 99(1)
Si—N(4,5)	172.5(5)	Sn—N(1,2,3)—Sn	2 × 96(1); 119(2)
		Sn(3)—N(4)—Sn(4)	96(1)
		Sn—N(4)—Si	2 × 121(2)
		Sn(2)—N(5)—Si	130(2)
		N(4)—Si—N(5)	107(2)

^a Bei den angegebenen Abständen (pm) und Winkeln (°) handelt es sich grösstenteils um Mittelwerte. Die Schreibweise Sn—N(1,2,3) bedeutet: Mittelwert über sämtliche Abstände von N(1), N(2) und N(3) zu benachbarten Zinnatomen; ebenso steht N—Sn(1)—N für die Winkel N(1)—Sn(1)—N(2), N(1)—Sn(1)—N(3) und N(2)—Sn(1)—N(3) (vergl. auch Fig. 2). Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die Extremwerte bei gemittelten Daten oder beinhalten die Unsicherheit in den Lageparametern der Atome.

die relativ grossen Standardabweichungen auf die Daten zurückzuführen sind. Das Käfig-Molekül III ist in Fig. 2 dargestellt.

Diskussion der Ergebnisse

Die neuen Polycyclen I, II und III beinhalten allesamt Zinnatome in der Oxydationsstufe +2. I und III leiten sich von zehngliedrigen Ringen ab, in denen intramolekulare Lewis-Säure—Lewis-Base-Kontakte zu zusätzlichen Verknüpfungen führen, während II eine polymere Verbindung unbekannter Struktur darstellt. In allen Verbindungen erreichen die Zinnatome Edelgaskonfiguration durch Addition einer Stickstoffbase. Die Zinnatome sind in den Käfigen I und III immer trigonal pyramidal koordiniert.

Vergleicht man vorliegende Verbindungen mit Zinn(II)-Stickstoffverbindungen, die an den Stickstoffatomen sterisch anspruchsvolle Reste tragen, so fallen folgende Unterschiede auf: (a) Während Diazasilgruppen mit *t*-Butyl- oder Isopropyl-Substituenten an den Stickstoffatomen als “*dihapto*”-Liganden immer nur ein Zinnatom binden [2,3], wirken sie mit Methylgruppen an den Stickstoffatomen weniger “chelatisierend” und binden zwei Zinnatome. Figur 4 illustriert die unterschiedlichen sterischen Voraussetzungen in den Liganden. (b) Iminostannylene der allgemeinen Formel SnN—R sind mit R = *t*-Butyl molekular und tetramer [5] und bilden einen würfelförmigen Sn₄N₄-Käfig; mit R = Methyl sind sie polymer. Auch hier beeinflusst der Substituent am Stickstoffatom direkt die Struktur.

Das Auftreten der Baueinheit —(Me)N—Si(Me)₂—N(Me)—Si(Me)₂—N(Me)— im Molekül I geht offenbar auf eine Kondensation der —(Me)N—Si(Me)₂—N(Me)—Einheit zurück, ein Vorgang, der bei Dimethyl-bis(methyl)aminosilanen schon öfter beobachtet wurde (siehe [7] und dort zitierte Literatur).

Während auf die Struktur des Käfigs I schon weiter vorne eingegangen wurde, sei diejenige von III hier etwas eingehender diskutiert. Würde man in Fig. 2 sämtliche Sn-, N- und Si-Atome durch Kohlenstoffatome ersetzen und die verbleibenden Valenzen durch Wasserstoffatome absättigen, so hätten wir ein “Basketan” vorliegen [8]. Das Molekül III hat im Kristall annähernd C_s(*m*)-

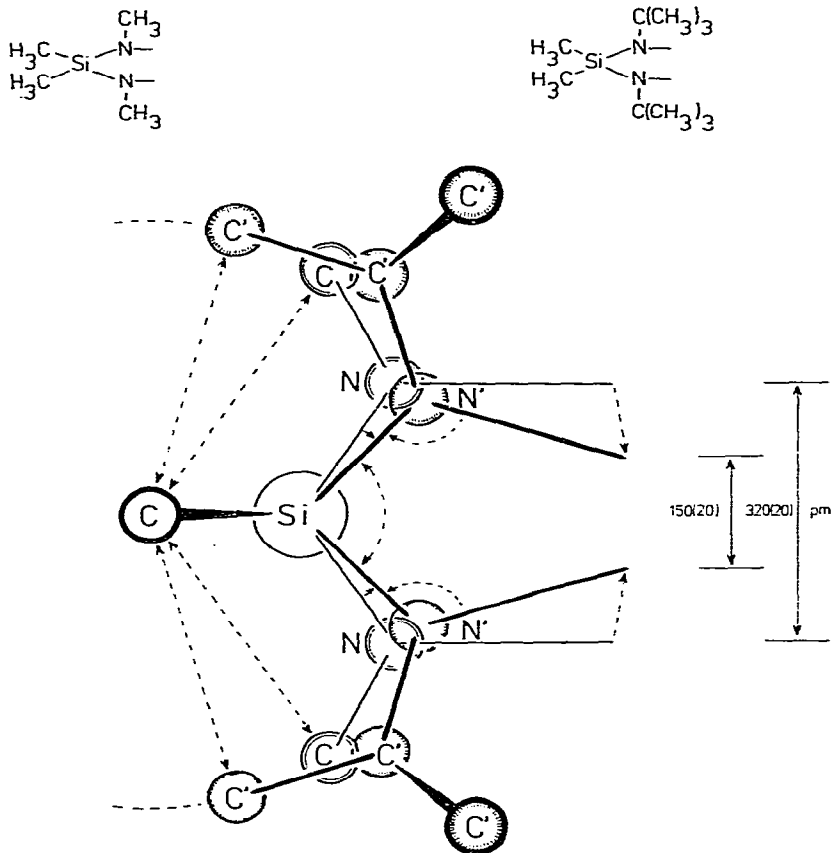


Fig. 4. Der unterschiedliche Platzbedarf von Methyl- gegenüber *t*-Butyl-Gruppen im Diazasila-Ligand und die Auswirkung auf den "Chelateffekt". Zur Berechnung dieser Skizze wurden intramolekulare Standard-Atom-Atom-Abstände herangezogen [14] und planare Konfiguration der SiN_2 -Gruppe vorausgesetzt.

Symmetrie: die Valenzen sind demnach im Festkörper, im Unterschied zur Lösung, festgelegt. Das Stickstoffatom N(5) (vgl. Fig. 2) ist trigonal planar koordiniert, während sämtliche anderen Stickstoffatome vier nächste Nachbarn haben. Die Sn-N-Bindungslängen kann man einteilen in einen sehr kurzen Abstand Sn(2)-N(5) von 212 pm (sp^2 -Hybridisierung von N(5)), in deutlich längere von etwa 222(2) pm für Sn-N(1, 2, 3), wie man sie für vierfach koordinierte Stickstoffatome erwartet [9,10], und in zwei noch längere N(4)-Sn(3, 4)-Abstände mit einem Mittelwert von 229(0) pm. Bei letzteren beeinflusst offenbar das an N(4) gebundene Siliciumatom die Elektronenverteilung, was sich in dem relativ kurzen Si-N-Abstand von 173 pm dokumentiert [11]. Die Bindungswinkel innerhalb des $\text{Sn}_4\text{N}_5\text{Si}$ -Käfigs entsprechen den Erwartungen [9,10], wobei auffällt, dass sich die Deformation des "Sn₄N₄-Cubans" durch die eingeschobene N-Si-Brücke auf alle Atome des Käfigs (ausgenommen Sn(1)) gleichmässig auswirkt. Zur weiter vorne angesprochenen Bindungsfluktuation in III bleibt noch zu vermerken, dass der mittlere Abstand von N(5) zu Sn(4) bzw. Sn(3) 387 pm beträgt. Bei einer Bindungsbildung N(5)-Sn(4) bzw.

N(5)—Sn(3) muss dieser Abstand also um etwa 150 pm verringert werden, während sich gleichzeitig N(4) von Sn(4) und Sn(3) ablösen muss. Abschliessend sei noch darauf verwiesen, dass die "basketanartige" Struktur von III unseres Wissens nur Parallelen in der anorganischen Chemie besitzt.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser unter N₂-Schutzgas in Stockschen Vakuumapparaturen durchgeführt. Dimethylbis(methylamino)silan stellten wir nach [12] dar. Die ¹H-NMR-Spektren erhielten wir auf 60, 90 und 300 MHz-Geräten der Firmen Perkin—Elmer und Bruker.

Die hochaufgelösten Massenspektren wurden auf einem Varian-MAT-711-Gerät gegen PKF als Standard an der Universität Karlsruhe aufgenommen. Röntgenbeugungsaufnahmen von I und III entstanden auf Weissenberg- bzw. Buerger-Precession-Kameras. Die Sn-Werte sind titrimetrisch unter inerten Bedingungen bestimmt, während die C, H, N-Analysen von der Firma Beller, Göttingen, durchgeführt wurden.

1,2,2,3,4,4,5,7,8,8,9-Undecamethyl-3,7,9-triaza-1,5-diazonia-2,4,8-trisila-6λ³,7λ³-distannatetricyclo[4.4.0.0^{5,10}]decan (I)

(a) Auf 4.98 g (0.042 Mol) Dimethylbis(methylamino)silan in 50 ml Diethylether werden 0.084 Mol Butyllithium in Hexan getropft. Nach 2-stündigem Kochen unter Rückfluss wird diese Lösung vorsichtig auf 8 g (0.043 Mol) frisch sublimiertes Zinn(II)-Chlorid, aufgeschlämmt in 50 ml Diethylether, gegeben und anschliessend auf 50°C während 3 Stunden erwärmt. Nach Abfiltrieren vom ausgefallenen Lithiumchlorid verbleibt eine klare gelbe Lösung, aus der sich polymeres Methyliminostannylen (II) abzuscheiden beginnt. Die Lösungsmittel werden abgezogen und I von II durch unterschiedliches Lösungsverhalten in Benzol getrennt. Nach Umkristallisation erhält man 3.51 g (45%) an farblosen Kristallen von I.

(b) 0.498 g (0.0042 Mol) Dimethylbis(methylamino)silan in 3 ml Benzol werden mit 1.344 g (0.0042 Mol) 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidin in 3 ml Benzol umgesetzt. Nach Abzug des Lösungsmittels und Kondensation von 820 mg (97.6%) Dimethylbis(*t*-butylamino)silan in eine Kühlfalle wird nochmals in Benzol gelöst, von unlöslichem Methyliminostannylen (II) abfiltriert und kristallisiert. Ausbeute an I: 776 mg (99.5%).

Anal. von I Gef.: C, 25.19; H, 6.22; Sn, 42.30, Molmasse (kyroskop. in Benzol): 544; C₁₁H₃₃N₅Si₃Sn₂ (557.06) ber.: C, 23.72; H, 5.97; Sn, 42.61%. Massenspektrum: Gef. 555.0081; Ber. für ¹¹⁸Sn₂²⁸Si₃N₅C₁₁H₃₃: 555.0076. Kristalle: triklin (*P*1 oder *P*1 mit *Z* = 1); *a* = 723(1), *b* = 944(1), *c* = 1128(2) pm, *α* = 92.5(1), *β* = 106.2(1), *γ* = 113.4(1)°; *V* = 668 × 10⁶ pm³. ¹H-NMR-Daten siehe Tabelle 1.

Anal. von II (amorphes, unlösliches Pulver): Gef. C, 8.41; H, 1.91; N, 8.85; Sn, 77.5. CH₃NSn (147.73) ber.: C, 8.13; H, 2.05; N, 9.48; Sn, 80.34%.

Methyliminostannylen (II): In eine Lösung von 2 g (0.0063 Mol) 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidin in 10 ml Diethylether wird bei -30°C gasförmiges, getrocknetes Methylamin geleitet. Die orange gefärbte Lösung wird zunehmend farblos unter gleichzeitiger Bildung eines

amorphen, gelb-farbenen Niederschlag. Nach Abtrennen vom Feststoff erhält man durch destillative Trennung 1.22 g (96%) Dimethylbis(t-butylamino)-silan. Das ausgefallene II wird mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Ausbeute an II: 0.91 g (97.8%).

Anal. von II: Gef.: C, 7.74; H, 1.95; N, 9.30; Sn, 80.9. CH_3NSn (147.73) ber.: C, 8.13, H, 2.05; N, 9.48; Sn, 80.34%.

1,3,5,7,9,10-Heptamethyl-9-aza-1,3,5,7-tetrazonia-10-sila-2 λ^3 ,4 λ^3 ,6 λ^3 ,8 λ^3 -tetrastannapentacyclo[4.2.2.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan (III): Es wird wie bei der Darstellung von I nach Methode (b) verfahren, jedoch unter Ausschluss des Lösungsmittels. Nach Zugabe der Komponenten lässt man 3 Tage stehen. Es kristallisieren in der Hauptsache Kristalle von I neben orange-farbenen Kristallen von III. Letztere werden durch einfaches Auslesen abgetrennt. Die flüssige Phase besteht im wesentlichen aus Dimethylbis(t-butylamino)silan, welches durch Umkondensation erhalten wird (0.8 g (94%)). Ausbeute an III: 61 mg (21.4%). Kristalldaten und ¹H-NMR-Parameter siehe Tabellen 1 und 2. Anal. Daten konnten wegen der geringen Menge nicht erhalten werden.

Rechnungen

Sämtliche Berechnungen wurden an der Anlage ICL 1906 des Rechenzentrums der T.U. Braunschweig unter Verwendung des SHELX-Programmsystems durchgeführt [13].

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der chemischen Industrie und der Hoechst AG danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 Cyclische Diazastannylene X siehe: M. Veith und O. Recktenwald, *Z. Naturforsch. B*, **36** (1981) 144.
- 2 M. Veith, *Z. Naturforsch. B*, **33** (1978) 1.
- 3 M. Veith, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14** (1975) 263.
- 4 M. Veith, *Z. Naturforsch. B*, **33** (1978) 7.
- 5 M. Veith, M.L. Sommer und D. Jäger, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 2581.
- 6 M.J. Buerger, *Vector Space*, John Wiley, New York 1959.
- 7 U. Wannagat und L. Gerschler, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **7** (1971) 285.
- 8 (a) A. Greenberg und J.F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, *Organic Chemistry*, Vol 38, Academic Press, New York, 1978. S. 216; (b) S. Masamune, H. Cuts und M.G. Hogben, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 1017.
- 9 M. Veith, *Z. Naturforsch. B*, **35** (1980) 20.
- 10 M. Veith, *J. Organometal. Chem. Libr.*, **12** (1981) 319.
- 11 M. Veith und H. Bärnighausen, *Acta Cryst. B*, **30** (1974) 1806.
- 12 E. Larsson und B. Smith, *Acta Chem. Scand.*, **3** (1949) 487.
- 13 G. Sheldrick, *Programm for Crystal Structure Determination*. Version SHELX-76.
- 14 A.I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, 1973.