

ÜBER POLYSTANNANE

II *. I(t-Bu₂Sn)₄I, EIN 1,4-DIFUNKTIONELLES TETRASTANNAN

STEFAN ADAMS ** und MARTIN DRÄGER*

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität, Johann Joachim Becher-Weg 24, D-6500 Mainz (Deutschland)

(Eingegangen den 27. November 1984)

Summary

The compound I(t-Bu₂Sn)₄I has been synthesized by controlled cleavage of the related cyclotetrastannane (t-Bu₂Sn)₄ with iodine in toluene. Both compounds have been investigated by mass, NMR and vibrational spectra. I(t-Bu₂Sn)₄I: $\delta(^{119}\text{Sn}_{\text{terminal}})$ 67.7, $\delta(\text{Sn}_{\text{central}})$ 17.4 ppm; $^1J(\text{Sn}-\text{Sn})$ 2199 (terminal–central) and 1575 (central–central), $^2J(\text{Sn}-\text{Sn})$ 20 (terminal–central), $^3J(\text{Sn}-\text{Sn})$ 307 Hz (terminal–terminal); $\nu(\text{Sn}-\text{Sn})$ 119, $\nu(\text{Sn}-\text{I})$ 167 cm⁻¹. (t-Bu₂Sn)₄: $\delta(\text{Sn})$ 87.4 ppm; $\nu(\text{Sn}-\text{Sn})$ 125 cm⁻¹. The crystal structure of I(t-Bu₂Sn)₄I has been determined ($R = 0.071$): bond lengths Sn–Sn 289.5(1) (terminal–central) and 292.4(1) (central–central), Sn–I 275.3(1) pm. The conformation of the chain I–Sn₄–I is all *trans*.

Zusammenfassung

Die Verbindung I(t-Bu₂Sn)₄I wurde durch kontrollierte Spaltung des entsprechenden Cyclotetrastannans (t-Bu₂Sn)₄ mit Iod in Toluol gewonnen. Beide Verbindungen wurden durch Massen, NMR- und Schwingungsspektren charakterisiert. I(t-Bu₂Sn)₄I: $\delta(^{119}\text{Sn}_{\text{terminal}})$ 67.7, $\delta(\text{Sn}_{\text{zentral}})$ 17.4 ppm; $^1J(\text{Sn}-\text{Sn})$ 2199 (terminal–zentral) und 1575 (zentral–zentral), $^2J(\text{Sn}-\text{Sn})$ 20 (terminal–zentral), $^3J(\text{Sn}-\text{Sn})$ 307 Hz (terminal–terminal); $\nu(\text{Sn}-\text{Sn})$ 119, $\nu(\text{Sn}-\text{I})$ 167 cm⁻¹. (t-Bu₂Sn)₄: $\delta(\text{Sn})$ 87.4 ppm; $\nu(\text{Sn}-\text{Sn})$ 125 cm⁻¹. Die Kristallstruktur von I(t-Bu₂Sn)₄I wurde bestimmt ($R = 0.071$): Abstände Sn–Sn 289.5(1) (terminal–zentral) und 292.4(1) (zentral–zentral), Sn–I 275.3(1) pm. Die Kette I–Sn₄–I hat all-*trans*-Konformation.

* Mitteilung. Für I siehe Lit. 1.

** Mit Teilen der geplanten Dissertation von S. Adams.

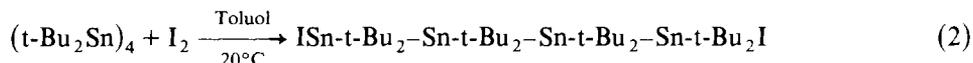
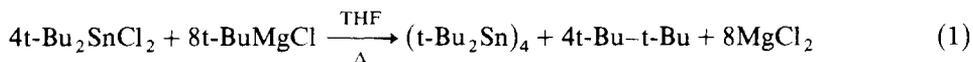
Einleitung

Bei der Synthese von Pergerma-Heterocyclen (THF-Analoga $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$ [2], Dioxan-Analoga $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}_2$ [3] und Ethylenacetal-Analoga $(\text{Ph}_2\text{Ge})_3\text{X}_2$ [3] mit $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) haben sich 1,2- und 1,4-difunktionelle Di-, bzw. Tetragermane gut bewährt. Im Bereich der homologen Zinnverbindungen sind entsprechende Heterocyclen beschrieben (THF-Analoga $(\text{Me}_2\text{Sn})_4\text{Te}$ [4] und $(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4\text{X}$ [5], Dioxan-Analoga $(\text{Me}_2\text{Sn})_4\text{X}_2$ [4,6] und Ethylenacetal-Analoga $(\text{Me}_2\text{Sn})_3\text{X}_2$ [7,8]). Eine Schlüsselverbindung zur Synthese dieser Perstanna-Heterocyclen ist 1,4-Diod-octa-t-butyltetrastannan $\text{I}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$ [9,10], so dass uns eine nähere Charakterisierung dieses *n*-Butan-Analogons lohnend erschien.

Wir knüpfen hiermit an spektroskopische und strukturelle Untersuchungen am homologen $\text{I}(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{I}$ [11] an.

Synthese des $\text{I}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$

$\text{I}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$ entsteht durch vorsichtige, kontrollierte Spaltung des Cyclotetrastannans $(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4$ (Gl. 2), das durch Reduktion von $\text{t-Bu}_2\text{SnCl}_2$ mit überschüssigem *t*-Butylmagnesiumchlorid gewonnen wird (Gl. 1) [10].



Überschüssiges Iod führt erst bei Temperaturerhöhung zu weiterer Spaltung der Sn_4 -Kette. Kristallines $\text{I}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$ ist bei Raumtemperatur stabil, in Lösung dagegen unbeständig; so tritt beim Umkristallisieren und längeren Messungen Zersetzung ein.

Spektroskopische Daten des $\text{I}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$

Massenspektren

Beim primären Einbringen des $\text{I}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$ in das Massenspektrometer tritt bei Raumtemperatur ein hoher Ionenstrom mit vielen Fragmenten im Bereich m/e 400 bis 600 auf. Dieser klingt nach einigen Minuten ab, und bei leicht erhöhter Temperatur (ca. 40°C) erhält man reproduzierbare Spektren (Tab. 1). Diese Temperatur liegt weit unterhalb des Zersetzungspunktes der Substanz (160°C), so dass thermisch induzierte Umlagerungen vor der Sublimation nicht anzunehmen sind.

In keinem Falle wurde der Molekülpeak (m/e 1185) beobachtet; das schwerste auftretende Fragment ist $\text{t-Bu}_5\text{Sn}_4\text{I}^+$ (888). Von der Fragmentierung ist besonders die Sn-C -Bindung betroffen, während der hohe Anteil an iodreichen Bruchstücken mit weniger als vier Sn -Atomen Wanderungen der Iodatome zeigt. Im Falle des cyclischen $(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4$ ist das Sn_4 -Gerüst so stabil, dass nur Fragmente $(\text{t-Bu}_n\text{Sn}_4)^+$ ($n = 0$ bis 7) mit hoher Intensität auftreten, während Bruchstücke mit Sn_m ($m < 4$) sehr stark zurücktreten (Tab. 1).

NMR-Spektren

Tabelle 2 enthält ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Daten für $\text{I}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$ und einige *t*-Bu- und I-haltige Vergleichsverbindungen.

TABELLE 1

MASSENSPEKTREN VON $I(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$ UND $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4$ (Elektronenstossionisation 70 eV, Temperatur der Ionenquelle 40°C)

$I(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$		$(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4$			
Fragmentkation	m/e^a (Int.)	Fragmentkation	m/e^a (Int.)		
$t\text{-Bu}_5\text{Sn}_4\text{I}^+$	888 (5)	SnI_2^+	374 (49)	$t\text{-Bu}_7\text{Sn}_4^+$	875 (60)
$t\text{-Bu}_3\text{Sn}_2\text{I}_2^+$	663 (4)	Sn_2I^+	365 (12)	$t\text{-Bu}_6\text{Sn}_4^+$	818 (30)
$t\text{-Bu}_2\text{Sn}_2\text{I}_2^+$	606 (2)	$t\text{-Bu}_2\text{SnI}^+$	361 (8)	$t\text{-Bu}_5\text{Sn}_4^+$	761 (100)
$t\text{-Bu}_4\text{Sn}_2\text{I}^+$	593 (9)	$\text{R}_n\text{Sn}_2^{+b}$	337 (8)	$t\text{-Bu}_4\text{Sn}_4^+$	704 (25)
$t\text{-Bu}_2\text{SnI}_2^+$	488 (73)	$t\text{-BuSnI}^+$	304 (86)	$t\text{-Bu}_3\text{Sn}_4^+$	647 (47)
$t\text{-Bu}_2\text{Sn}_2\text{I}^+$	479 (11)	$\text{R}_n\text{Sn}_2^{+b}$	250 (17)	$t\text{-Bu}_2\text{Sn}_4^+$	590 (38)
$\text{R}_n\text{Sn}_2^{+b}$	439 (7)	SnI^+	247 (52)	$t\text{-BuSn}_4^+$	533 (46)
$t\text{-BuSnI}_2^+$	431 (100)	$t\text{-Bu}_2\text{Sn}^+$	234 (19)	Sn_4^+	476 (70)
$t\text{-BuSn}_2\text{I}^+$	422 (14)	R_nI^+	211 (19)	c	
$\text{R}_n\text{Sn}_2^{+b}$	394 (8)	R_nI^+	196 (9)		
$\text{R}_n\text{Sn}_2^{+b}$	382 (7)	$t\text{-BuSn}^+$	177 (9)		

^a m/e des höchsten Einzelpeaks im Isotopenmuster. ^b R_n Partieller Zerfall von $t\text{-Bu}$ -Einheiten. ^c Alle weiteren Fragmente im Bereich m/e 450 bis 100 mit Int. < 5%.

In den PMR-Spektren von $I(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$ und anderen $t\text{-Bu}$ -substituierten Mono- und Polystannanen erfolgt mit zunehmendem Iodierungsgrad des Zinnatoms eine Hochfeldverschiebung der nächststehenden Protonen. Gleichzeitig steigen die Kopplungen 3J zu diesem Zinnatom im Betrag an. Zusätzlich werden in Polystannanen Kopplungen 4J zum übernächsten Zinnatom beobachtet.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von $I(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$ zeigt erwartungsgemäss vier Signale im Intensitätsverhältnis 1/1/3/3, jedoch konnten Kopplungen zu ^{119}Sn auf Grund der kurzen erlaubten Messzeit (s. Synthese) nicht eindeutig bestimmt werden. Eine weitere Zuordnung der Signale war somit nicht möglich. In den iodierten Monostannanen und den linearen Polystannanen liegen die ^{119}Sn -NMR-Signale der terminalen Sn-Atome bei tiefem Feld, die der zentralen Sn-Atome bei hohem Feld. Davon unterschieden ist das cyclische $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4$ mit der stärksten ^{119}Sn -Tiefeldverschiebung aller sechs Verbindungen der Tabelle 2.

Schwingungsspektren

Oberhalb 600 cm^{-1} zeigen die IR- und Raman-Spektren der hier untersuchten Verbindung $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4$, $I(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$ und $t\text{-Bu}_2\text{SnI}_2$ kaum Abweichungen gegenüber den Spektren von $t\text{-Bu}_2\text{SnX}_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}, \text{O}$ - [14] und $t\text{-BuI}$ [15]. Die $t\text{-Bu}$ ylgruppen sind als weitgehend selbständig schwingende Molekülteile anzusehen [15].

Tabelle 3 enthält die für $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4$, $I(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$ und $I(t\text{-Bu}_2\text{Sn})\text{I}$ im Bereich 600 bis 100 cm^{-1} auftretenden IR- und Raman-Übergänge.

Von 550 bis 200 cm^{-1} sind neben Deformationsschwingungen der $t\text{-Bu}$ ylgruppen ($\delta(t\text{-Bu})$) die Sn- $t\text{-Bu}$ -Valenz- und Rocking-Schwingungen ($\nu(\text{Sn}-t\text{-Bu})$ und $\rho(\text{Sn}-t\text{-Bu})$) zu erwarten. $\nu_{as}(\text{Sn}-t\text{-Bu})$ bei ca. 500 cm^{-1} tritt nur im Raman-Spektrum auf; $\nu_s(\text{Sn}-t\text{-Bu})$ bei ca. 250 cm^{-1} ist im IR-Spektrum stark, im Raman-Spektrum schwach. Dieser Übergang, $\nu_s(\text{Sn}-t\text{-Bu})$, kann nicht als unabhängige Schwingung betrachtet werden, sondern koppelt wahrscheinlich mit der im gleichen Bereich anzunehmenden Rockingschwingung $\rho(\text{Sn}-t\text{-Bu})$.

TABELLE 2

 ^1H -, ^{13}C - UND ^{119}Sn -NMR-DATEN VON $\text{I}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$ UND EINIGEN VERGLEICHVERBINDUNGEN IN BENZOL- d_6 BEI RAUMTEMPERATUR

Substanz	Stellung der Kerne	Chemische Verschiebungen δ (ppm) ^a		Kopplungen zu ^{119}Sn $J(\text{Hz})$ ^b					
		$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$^3J(^1\text{H}-\text{Sn})$	$^4J(^1\text{H}-\text{Sn})$	$^1J(\text{Sn}-\text{Sn})$	$^2J(\text{Sn}-\text{Sn})$	$^3J(\text{Sn}-\text{Sn})$
$\text{I}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$	$\text{Sn}_{\text{terminal}}$	1.48		67.7	78.1	5.3	2199 ^c	20 ^c	307 ^e
	$\text{Sn}_{\text{zentral}}$	1.61		17.4	72.2	5.6	1575 ^d		
$\text{I}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_3\text{I}$	Methyl		32.8/35.7 /						
	t-C		37.2/37.4 /						
$\text{I}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_4$	$\text{Sn}_{\text{zentral}}$	1.61		87.4	61.7	3.5			
	$\text{Sn}_{\text{terminal}}$	1.45		70.7	81.2	5.8			
$\text{I}(\text{t-Bu}_2\text{Sn})_2\text{I}$	$\text{Sn}_{\text{zentral}}$	1.57		-24.1	75.5	6.2			
	$\text{Sn}_{\text{terminal}}$	1.39		30.6	87.9	7.2	1765 ^e		
$\text{t-Bu}_2\text{SnI}_2$	$\text{Sn}_{\text{terminal}}$	1.13		58.9					
	$\text{Sn}_{\text{terminal}}$	1.38		82.7	116.1				

^a $\delta(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ relativ zu TMS, $\delta(^{119}\text{Sn})$ relativ zu SnMe_4 . ^b Kopplungen $J(^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) = \text{Messwert } J(^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}) \times 1.0465$. ^c Kopplung $J(\text{Sn}_{\text{terminal}}-\text{Sn}_{\text{zentral}})$. ^d Kopplung $J(\text{Sn}_{\text{zentral}}-\text{Sn}_{\text{terminal}})$. ^e Kopplung $J(\text{Sn}_{\text{terminal}}-\text{Sn}_{\text{terminal}})$ nicht möglich.

TABELLE 3

IR- UND RAMAN-ÜBERGÄNGE ^a FÜR (t-Bu₂Sn)₄, I(t-Bu₂Sn)₄I UND t-Bu₂SnI₂ IM BEREICH 600 BIS 100 cm⁻¹ ^b

Zuordnung ^c	(t-Bu ₂ Sn) ₄		I(t-Bu ₂ Sn) ₄ I		t-Bu ₂ SnI ₂		
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
$\nu_{as}(\text{Sn-t-Bu})$		506m		502m		500m	
$\delta(\text{t-Bu})$	394w		391w		384w		
			384w		342w		
			303vw				
$\nu_s(\text{Sn-t-Bu})$	272vw	278vw	271vw	278vw	272vw		
$\rho(\text{Sn-t-Bu})$		242m	244w	258m	260vw	253m	232w
				236m	231vw		
$\nu(\text{Sn-I})$			213w				
		154w	166s	168m	187m	171s	
		142m		155m			
$\nu(\text{Sn-Sn})$		125s		119s			

^a Lagen (cm⁻¹); Intensitätsangaben; v = sehr, w = schwach, m = mittel, s = stark. ^b Schwingungsübergänge oberhalb 600 cm⁻¹ weitgehend identisch. ^c Schwingungsformen: ν = Valenz-, δ = Deformations-, ρ = Rocking-Schwingung.

Erwartungsbereiche für $\nu(\text{Sn-I})$ und $\nu(\text{Sn-Sn})$ sind 170–200 cm⁻¹ [16], bzw. 110–190 cm⁻¹ [1,17,18], und durch Schwingungskopplung ist eine Verteilung der potentiellen Energie beider Schwingungen über den gesamten Bereich möglich. Die nur in den Spektren der beiden iodhaltigen Verbindungen auftretenden intensiven IR- und Ramanbanden bei ca. 180 cm⁻¹ enthalten den Hauptanteil der Sn-I-Valenzschwingungen. Die intensiven Raman-Emissionen von (t-Bu₂Sn)₄ und I(t-Bu₂Sn)₄I bei ca. 120 cm⁻¹ werden überwiegend durch Schwingungen der unpolaren Sn-Sn-Bindungen hervorgerufen.

Struktur des I(t-Bu₂Sn)₄I

I(t-Bu₂Sn)₄I kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit den Kristalldaten (Mo-K _{α 1}-Strahlung λ 70.926 pm): a 1101.2(3), b 1188.8(2), c 1782.4(5) pm, β 109.04(3)°, V 2206 × 10⁶ pm³, Mol. Masse 1185.49 (C₃₂H₇₂I₂Sn₂), Z = 2, $d_{\text{rönt}}$ 1.76, d_{exp} 1.75(2) g cm⁻³, μ 34.0 cm⁻¹.

Die Struktur wurde bis R = 0.071 verfeinert. Tabelle 4 enthält die Lage- und Temperaturparameter. Figur 1 zeigt das gefundene zentrosymmetrische Molekül (' durch Inversion ergänzte Atome, t-Bu(1) C(1) bis C(4) usw.). Tabelle 5 fasst die zur Beschreibung des Moleküls relevanten Abstände und Winkel zusammen.

Die Konformation der I(t-Bu₂Sn)₄I-Molekel wird von dem Symmetriezentrum in der Mitte der Bindungsachse Sn(1)–Sn(1') geprägt. Das I(Sn)₄I-Schweratomgerüst besitzt all-*trans*-Konformation (Torsionswinkel SnSn–SnSn ideal 180°, ISn–SnSn 163.1(1)°). Die vier Sn-Atome liegen exakt in einer Ebene, aus der die Iod-Atome um 17° (\pm 78.7(1) pm) herausragen. Die Koordination an den zentralen Sn-Atomen Sn(1) und Sn(1') ist tetraedrisch (105 bis 117°), die Konformation um die Sn(1)–Sn(1')-Bindung gut gestaffelt mit Torsionswinkeln von 55 bis 64° (Figur 2,

TABELLE 4
LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON 1,4-DIODOCTA-1-BUTYL TETRASTANNAN MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn(1)	0.47880(4)	0.38785(3)	0.46445(2)	0.0305(2)	0.0242(2)	0.0269(2)	-0.0018(1)	0.0020(1)	-0.0006(1)
Sn(2)	0.68128(5)	0.29552(4)	0.41252(3)	0.0400(2)	0.0316(2)	0.0468(3)	-0.0106(1)	0.0149(2)	-0.0040(1)
I	0.55125(8)	0.12534(6)	0.31411(5)	0.0900(5)	0.0531(3)	0.0683(4)	-0.0328(3)	0.0279(4)	-0.0251(3)
C(1)	0.4538(10)	0.2633(7)	0.5514(4)	0.083(6)	0.038(3)	0.040(3)	0.001(3)	0.025(4)	-0.003(3)
C(2)	0.3298(15)	0.2879(12)	0.5653(9)	0.109(11)	0.084(9)	0.106(10)	0.028(7)	0.059(9)	0.018(7)
C(3)	0.4523(12)	0.1408(7)	0.5159(6)	0.110(8)	0.033(3)	0.056(5)	0.001(3)	0.024(5)	-0.008(4)
C(4)	0.5640(16)	0.2683(10)	0.6260(6)	0.126(11)	0.070(7)	0.046(5)	0.023(5)	-0.003(6)	-0.003(7)
C(5)	0.2956(7)	0.3871(7)	0.3634(5)	0.035(3)	0.056(4)	0.047(4)	-0.005(3)	-0.002(3)	-0.004(3)
C(6)	0.3224(10)	0.4228(11)	0.2854(5)	0.066(6)	0.104(8)	0.027(3)	0.004(4)	-0.010(3)	-0.018(5)
C(7)	0.2112(9)	0.4734(10)	0.3818(6)	0.045(4)	0.093(8)	0.064(5)	0.011(5)	0.005(4)	0.022(4)
C(8)	0.2351(10)	0.2729(9)	0.3504(6)	0.061(5)	0.061(5)	0.070(6)	0.000(4)	-0.014(5)	-0.028(4)
C(9)	0.7511(10)	0.3959(7)	0.3312(6)	0.066(5)	0.053(4)	0.060(5)	-0.016(4)	0.032(4)	-0.014(4)
C(10)	0.8573(12)	0.4719(10)	0.3805(8)	0.076(7)	0.080(7)	0.102(9)	-0.037(6)	0.043(6)	-0.041(6)
C(11)	0.6336(13)	0.4643(9)	0.2751(8)	0.095(8)	0.061(6)	0.085(8)	0.024(5)	0.036(7)	0.008(5)
C(12)	0.8004(17)	0.3237(11)	0.2757(8)	0.176(15)	0.068(6)	0.092(9)	-0.011(6)	0.096(10)	-0.000(8)
C(13)	0.8480(9)	0.2008(7)	0.4969(6)	0.048(4)	0.041(4)	0.076(6)	-0.006(4)	0.008(4)	0.003(3)
C(14)	0.9249(13)	0.2788(12)	0.5615(8)	0.080(8)	0.096(9)	0.083(8)	-0.016(7)	-0.008(7)	0.027(7)
C(15)	0.7982(13)	0.0905(10)	0.5249(9)	0.078(8)	0.052(5)	0.125(12)	0.014(6)	0.003(8)	0.017(5)
C(16)	0.9365(19)	0.1625(17)	0.4494(9)	0.125(13)	0.147(15)	0.100(11)	0.009(11)	0.037(10)	0.092(12)

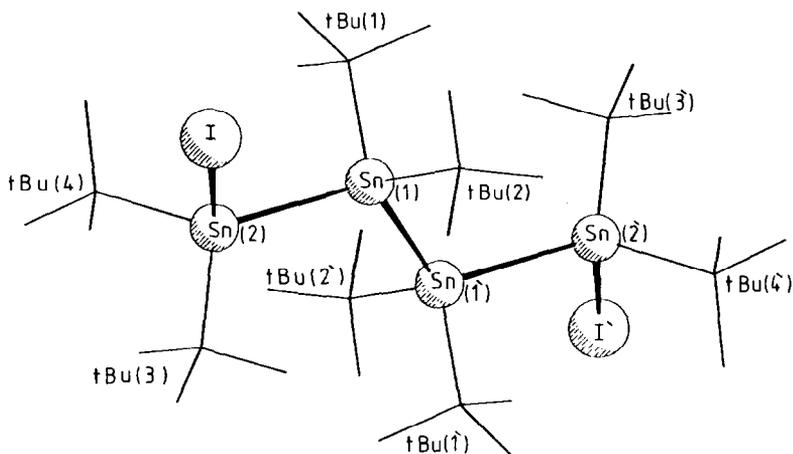


Fig. 1. Gefundenes $I(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4I$ -Molekül (' durch Inversion ergänzte Atome, t-Bu(1) C(1) bis C(4) usw.).

links). An den terminalen Sn-Atomen Sn(2) und Sn(2') ist die tetraedrische 4-Koordination dagegen weniger gut erfüllt (101 bis 121°) und die Torsionswinkel um die Sn(2)–Sn(1)-Achse schwanken von 36 bis 86° (Figur 2, rechts). Diese Abweichung ist nicht durch intermolekulare Wechselwirkungen bedingt (kürzeste Schweratomabstände um 700 pm); auch andere Strukturen mit quasitetraedrischer Sn–I-Bindung [19–21] enthalten deutlich gestauchte Bindungswinkel zum Iodatome. Im analogen $I(\text{Ph}_2\text{Ge})_4I$ [11] ist die Stauchung der Bindungswinkel zum Iod nicht so ausgeprägt (103 bis 106°), und die Konformation um beide Ge–Ge-Bindungen ist gut gestaffelt (Torsionswinkel 55 bis 68°).

In 13 unterschiedlichen Verbindungen mit tetraedrisch-koodinierten Sn^{IV} -Atomen überstreichen 33 unabhängige Sn–Sn-Bindungen einen Bereich von 276 bis 290

TABELLE 5

ABSTÄNDE UND BINDUNGSWINKEL IM $I(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4I$ -MOLEKÜL MIT STANDARD-ABWEICHUNGEN

Bindungslängen (pm)		Bindungswinkel (Grad)	
Sn(1)–Sn(1')	292.4(1)	Sn(1')–Sn(1)–Sn(2)	117.0(1)
Sn(1)–Sn(2)	289.5(1)	Sn(1)–Sn(2)–I	100.8(1)
Sn(2)–I	275.3(1)	C(1)–Sn(1)–C(5)	106.0(4)
		C(1)–Sn(1)–Sn(1')	110.1(3)
Sn(1)–C(1)	222(1)	C(1)–Sn(1)–Sn(2)	104.7(3)
Sn(1)–C(5)	222(1)	C(5)–Sn(1)–Sn(1')	109.2(3)
Sn(2)–C(9)	220(1)	C(5)–Sn(1)–Sn(2)	109.2(3)
Sn(2)–C(13)	226(1)		
		C(9)–Sn(2)–C(13)	109.0(4)
$\overline{\text{C}-\text{C}}$	153	C(9)–Sn(2)–Sn(1)	118.4(3)
		C(9)–Sn(2)–I	101.5(3)
		C(13)–Sn(2)–Sn(1)	121.3(4)
		C(13)–Sn(2)–I	101.5(3)
		$\overline{\text{C}-\text{C}-\text{C}}$	110
		$\overline{\text{C}-\text{C}-\text{Sn}}$	109

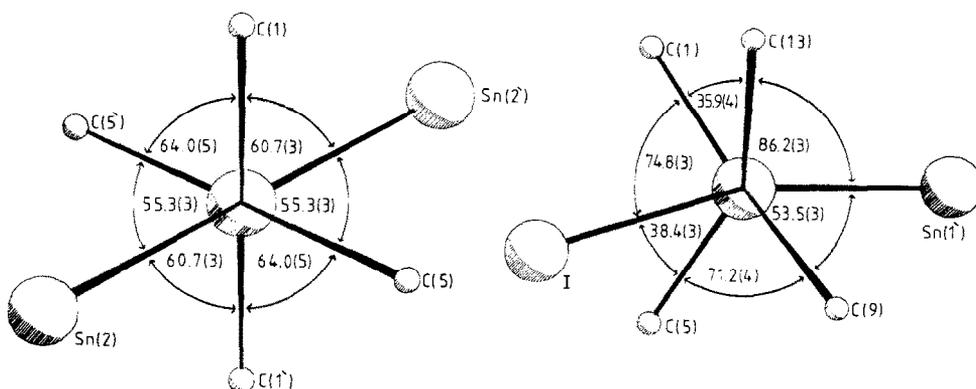


Fig. 2. Newman-Projektionen um die Sn(1)–Sn(1')-Achse (links) und die Sn(2)–Sn(1)-Achse (rechts) im I(t-Bu₂Sn)₄I-Molekül.

pm [22]. Die Sn–Sn-Abstände im I(t-Bu₂Sn)₄I liegen an der Obergrenze dieser Werte; nur in Polyanionen Sn_n^{x-} treten noch längere Sn–Sn-Bindungen auf [22]. Auch der Sn–I-Abstand ist für 4-koodiniertes Sn^{IV} [19–21] relativ lang und vergleichbar mit Sn–I in 6-koodinierten Sn^{IV}-Verbindungen [23,24]. t-Bu-Substituenten an Sn-Atomen führen offensichtlich zu einer Dehnung der übrigen Bindungslängen; im analogen I(Ph₂Ge)₄I [11] mit Phenylsubstitution an den Ge-Atomen sind die Ge–Ge-Bindungen nicht länger als normal.

Experimenteller Teil

Ausgangskemikalien und Referenzproben: t-Bu₂SnCl₂ und t-Bu₂SnI₂ [10,25]; (t-Bu₂Sn)₄ [10]; I(t-Bu₂Sn)_{2,3}I [26].

C/H/I-Analyse: mikroanalyt. Labor des Inst. f. Org. Chemie der Univ. Mainz. Zers.-Pkt.: Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien. Massenspektren: Spektrometer CH4 der Fa. Varian-MAT; Elektronenstossionisierung 70 eV; Simulation der Isotopenmuster mit dem Programm PEEKS [27]. NMR-Spektren: Spektrometer WP 80 DS der Fa. Bruker; Konzentrationen: ¹H-NMR 80 mg/ml, für (t-Bu₂Sn)₄ gesättigte Lösung (sehr schwerlöslich); ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR 150 mg/ml, für (t-Bu₂Sn)₄ gesättigt. Schwingungsspektren: IR 4000–250 cm⁻¹, Proben als KBr-Presslinge, Gerät Beckman IR 4220; FIR 600–100 cm⁻¹, Proben als Polyethylenpresslinge (4 mg/70 mg), Gerät Bruker IFS 113; Raman 100–1600 cm⁻¹, Proben mikrokristallin in Drehküvette, Gerät Coderg T 800, Anregung Ar-Laser 488 nm. UV-Spektrum, Verdünnungsreihe in n-Hexan, Gerät Zeiss DM4. Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer CAD4 der Fa. Enraf–Nonius. Rechnungen im Rechenzentrum der Univ. Mainz (HB-DPS-8/70) mit MULTAN-78 [28], SHELX-76 [29] und lokalen Programmen. Dichtebestimmung: Schwebemethode in Thouletscher Lösung.

Darstellung von 1,4-Diiodocta-t-butyltetrastannan [10]

In eine kräftig gerührte Suspension von 1.00 g (1.07 mmol) (t-Bu₂Sn)₄ in 10 ml absolutem Toluol werden bei Raumtemperatur unter Ar 0.27 g (1.07 mmol) I₂ in 35 ml Toluol langsam eingetrofft. Unter rascher Entfärbung des I₂ und vollständiger

Auflösung setzt sich das schwerlösliche $(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4$ innerhalb von 2 h um. Nach Reaktionsende wird im Vakuum bei ca. 50°C bis zur beginnenden Fällung eingeeengt. Danach scheiden sich langsam gelbe Kristalle von $\text{I}(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$ ab. Ausbeute: 0.71 g (56%). Fp.: Opakwerden bei $155\text{--}157^\circ\text{C}$, Zers. unter Gasentwicklung bei 160°C (Lit. 100%, Fp. 160°C [10]). Analyse: Gef.: C, 32.40; H, 6.04; I, 21.01. $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{I}_2\text{Sn}_4$ (1185.49) ber.: C, 32.42; H, 6.12; I, 21.41%. UV: λ_{max} 340 nm, $\lg(\epsilon \times \text{mol}/1000 \text{ cm}^2)$ 5.5.

Beim direkten Kristallisieren aus der Reaktionslösung entstehen zum Teil grössere Kristalle (bis 2 mm Kantenlänge), die für Röntgenmessungen geeignet sind; Umkristallisation führt nur zu teilweise zersetztem Material.

Röntgenmessung an $\text{I}(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten diente ein Kristall der Flächenausbildung $\{001, 101, 10\bar{1} \text{ und } 011\}$ und der Abmessung $0.63 \times 1.43 \times 2.03$ mm, der in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Gemessen wurde im $\omega/2\vartheta$ -Modus mit monochromatisierter Mo-Strahlung. Der Intensitätsverlauf dreier Standardreflexe (Messinstabilität des Diffraktometers 0.05) zeigte einen nicht linearen Intensitätsverlust um 26%, an den alle Reflexe angepasst wurden. Nach den üblichen Korrekturen resultierten 6378 unabhängige $|F|^2$ -Werte (bis $\sin \vartheta/\lambda = 0.00704 \text{ pm}^{-1}$); 1266 davon hatten $I < 2\sigma(I)$ und wurden ausser zur Bestimmung der E -Werte nicht weiter verwendet. Einige der gemäss der n -Ebene der Raumgruppe $P2_1/n$ ausgelöschten $h0l$ -Reflexe waren eindeutig vorhanden, jedoch liess sich die Struktur nur in der centrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ verfeinern; der grosse Kristall führte offensichtlich zu vielen Umweganregungen.

Kristallstrukturbestimmung von $\text{I}(t\text{-Bu}_2\text{Sn})_4\text{I}$

Die Schweratomlagen wurden mit MULTAN-78 bestimmt [28], die C-Positionen durch Differenz-Fourier-Synthesen. Verfeinert wurde zunächst isotrop, dann anisotrop (Vollmatrix, 174 Parameter bei 5112 Observablen): Konvergenz bei $R = 0.071$ (gewichtetes $R = 0.101$, Gewichtssetzung gemäss $w = k/(\sigma^2(F) + g \cdot F^2)$ mit $g = 0.008$). Eine sichere Lokalisierung der H-Atome gelang nicht. Tabellen der gemessenen und berechneten Strukturamplituden können angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Dr 109/6-3) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 M. Dräger, B. Mathiasch, L. Ross und M. Ross, Z. Anorg. Allg. Chem., 506 (1983) 99.
- 2 L. Ross und M. Dräger, J. Organomet. Chem., 194 (1980) 23.
- 3 M. Dräger und K. Häberle, J. Organomet. Chem., 280 (1985) 183.
- 4 B. Mathiasch, J. Organomet. Chem., 194 (1980) 37.
- 5 H. Puff, A. Bongartz, W. Schuh und R. Zimmer, J. Organomet. Chem., 248 (1983) 61.
- 6 B. Mathiasch, Synth. Inorg. Metalorg. Chem., 7 (1977) 227; J. Organomet. Chem., 141 (1977) 189.
- 7 B. Mathiasch, J. Organomet. Chem., 122 (1976) 345; Z. Anorg. Allg. Chem., 432 (1977) 269.
- 8 M. Dräger und B. Mathiasch, Z. Anorg. Allg. Chem., 470 (1980) 45.
- 9 A.E. Pope, W.V. Farrar, G.A. Nash und H.A. Skinner, NASA Accession No. N65-10358, Rept. No. AD 442716; Chem. Abstr., 62 (1965) 15497c.

- 10 W.V. Farrar und H.A. Skinner, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 434.
- 11 M. Dräger und D. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 472 (1981) 120.
- 12 S.A. Kandil und A.L. Allred, *J. Chem. Soc. A*, 2987 (1970).
- 13 R.K. Harris, J.D. Kennedy und W. McFarlane in R.K. Harris und B.E. Mann (Hrsgb.), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, 1978, S. 352.
- 14 C.K. Chu und J.D. Murray, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 360.
- 15 W. Hüttner und W. Zeil, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 1007.
- 16 J.H. Clark, A.G. Davies und R.J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1828.
- 17 B. Fontal und T.G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 9.
- 18 P.A. Bulliner, C.O. Quicksall und T.G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 13.
- 19 V. Cody und E.R. Corey, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1969) 359.
- 20 L.N. Zakharov, B.I. Petrov, V.A. Lebedev, E.A. Kuz'min und N.V. Belov, *Kristallografiya*, 23 (1978) 1049; *Chem. Abstr.*, 89 (1978) 214807e.
- 21 S. Calogero, P. Ganis, V. Peruzzo, G. Tagliavini und G. Valle, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 11.
- 22 Cambridge Crystallographic Data Base, Cambridge, update Sept. 1984.
- 23 K.C. Molloy, M.B. Hossain, D. van der Helm, J.J. Zuckerman und F.P. Mullins, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2172.
- 24 R.W. Gable, C.L. Raston, G.L. Rowbottom, A.H. White und G. Winter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1392.
- 25 E. Krause und K. Weinberg, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 63 (1930) 381.
- 26 W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 27 B. Mattson und E. Carberry, *J. Chem. Educ.*, 50 (1973) 511.
- 28 P. Main, York 1978.
- 29 G. Sheldrick, Cambridge 1976.