

*Journal of Organometallic Chemistry*, 373 (1989) 37–47  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 09960

## Zur Struktur einiger cyclischer Diorganylzinn–Stickstoff-Verbindungen

Heinrich Puff \*, Dieter Hänssgen, Norbert Beckermann, Albrecht Roloff  
 und Willi Schuh

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

(Eingegangen den 17. März 1989)

### Abstract

Two new cyclostannazanes,  $(t\text{-Bu}_2\text{SnN-t-Bu})_2$  and  $(t\text{-Bu}_2\text{SnNSO}_2\text{Me})_2$  have been synthesized. Their structures have been determined by X-ray diffraction together with that of  $(t\text{-Bu}_2\text{SnNH})_3$ . All three compounds contain planar four- or six-membered tin–nitrogen rings. The coordination of the nitrogen atoms in  $(t\text{-Bu}_2\text{SnN-t-Bu})_2$  is almost planar, whereas that of the others is distorted trigonal pyramidal. In the four-membered rings the angles at the tin atoms are remarkably small.

### Zusammenfassung

Zwei neue Cyclostannazane  $(t\text{-Bu}_2\text{SnN-t-Bu})_2$  und  $(t\text{-Bu}_2\text{SnNSO}_2\text{Me})_2$  wurden dargestellt und ihre Strukturen zusammen mit der von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnNH})_3$  röntgenographisch bestimmt. Alle drei Verbindungen bilden Moleküle mit ebenen Zinn–Stickstoff-Vier- bzw. Sechs-Ringen. Die Stickstoffatome sind bei  $(t\text{-Bu}_2\text{SnN-t-Bu})_2$  fast planar, sonst verzerrt trigonal–pyramidal koordiniert. In den viergliedrigen Ringen sind die Winkel an den Zinnatomen auffallend klein.

### Einleitung

Bei den Diorganylzinn-Chalkogeniden  $(R_2\text{SnY})_n$  ( $Y = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) zeigen die *t*-Butyl-Verbindungen bezüglich ihrer Strukturen Besonderheiten, über die wir in früheren Arbeiten [1,2] berichtet haben.

Ersetzt man formal die Chalkogenatome  $> Y$  durch eine Stickstoff-Organyl-Gruppierung  $> \text{NR}'$ , so gelangt man zur Verbindungsklasse der Cyclostannazane  $(R_2\text{SnNR}')_n$ , bei denen die Variationsmöglichkeit der Substituierung ( $R$  und  $R'$ ) grösser ist als bei den Chalkogenverbindungen. Durch Molmassenbestimmungen wurden hier folgende Ringgrößen gefunden:

Sechsringe mit  $R = \text{Me}$  und  $R' = \text{Me}$  bzw.  $\text{Et}$  [3] und mit  $R = \text{Me}$  und  $R' = -\text{SO}_2\text{CH}_3$  [4];

Vierringe mit  $R = t\text{-Bu}$  und  $R' = \text{Me}$ ,  $\text{Bz}$  bzw.  $p\text{-Tosyl}$  [5], mit  $R = \text{Me}/t\text{-Bu}$  und  $R' = t\text{-Bu}$  [6] und mit  $R = \text{Me}$  und  $R' = t\text{-Bu}$  [7].

Offensichtlich wird die Grösse und wahrscheinlich auch die Form der Ringe durch die Substituenten sowohl am Zinn als auch am Stickstoff beeinflusst. Röntgenstrukturanalysen derartiger Verbindungen liegen jedoch bisher nicht vor.

Wir haben daher die beiden Distanna-diazetidine 1,1,2,3,3,4-Hexa-*t*-butyl-1,3-distanna-2,4-diaza-cyclobutan  $(t\text{-Bu}_2\text{SnN-t-Bu})_2$  und 1,1,3,3-Tetra-*t*-butyl-2,4-bis(methansulfonyl)-1,3-distanna-2,4-diaza-cyclobutan  $(t\text{-Bu}_2\text{SnNSO}_2\text{Me})_2$  sowie das trimere Cyclo-tristannazan 1,1,3,3,5,5-Hexa-*t*-butyl-1,2,3-tristanna-2,4,6-triazacyclohexan  $(t\text{-Bu}_2\text{SnNH})_3$  röntgenographisch untersucht und berichten im folgenden über ihre Molekül- und Kristallstruktur.

Über den Einfluss der *t*-Butylgruppe auf Besonderheiten im chemischen Verhalten von acyclischen Zinn-Stickstoff-Verbindungen wurde bereits früher berichtet [8].

### Darstellung und Eigenschaften

#### $(t\text{-Bu}_2\text{SnNH})_3$

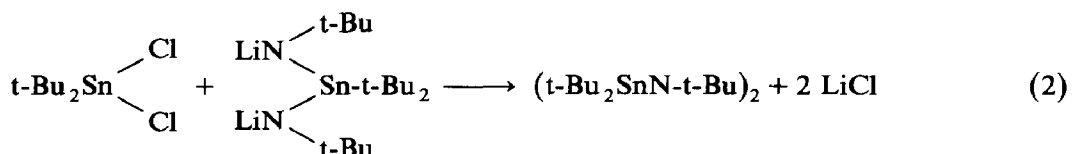
Hexa-*t*-butyl-cyclo-tristannazan wurde aus Di-*t*-butylzinn-dichlorid und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak dargestellt (Gl. 1) [6].



Die Verbindung bildet farblose Kristalle in der Form dreieckiger Plättchen, die sich mässig in unpolaren und polaren aprotischen Lösungsmitteln lösen.

#### $(t\text{-Bu}_2\text{SnN-t-Bu})_2$

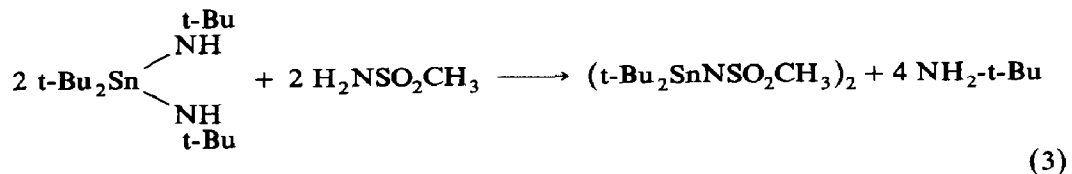
Die Transmetallierung von Di-*t*-butylzinn-dichlorid mit dem Dilithiumsalz des Di-*t*-butylzinn-bis-*t*-butylamins ergibt das Hexa-*t*-butyl-distanna-diazetidin (Gl. 2).



Die farblosen Kristalle haben die Form von vierseitigen Prismen. Sie lösen sich gut in Ether, schlechter in unpolaren Lösungsmitteln.

#### $(t\text{-Bu}_2\text{SnNSO}_2\text{Me})_2$

Aus Methansulfonsäureamid und Di-*t*-butyl-bis-*t*-butyl-aminostannan entsteht das Tetra-*t*-butyl-*N,N'*-bis(methan-sulfonyl)-distannadiazetidin nach Gl. 3.



Die Verbindung kristallisiert in Form von rautenförmigen Plättchen, die sich nur mässig in aprotischen Lösungsmitteln lösen.

Alle drei hier behandelten Verbindungen mussten wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Zinn-Stickstoff-Bindung unter Inertbedingungen dargestellt und untersucht werden. Eine Kontrolle der Hydrolyse mittels Kernresonanzmessungen ergab, dass die Kristalle der N-t-Bu-Verbindung an der Luft bereits nach 5 h vollständig hydrolysiert waren, die des Tri-stannazans nach etwa zwei Tagen, die der methansulfonierten Verbindung erst nach einer Woche.

## Strukturbestimmung

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der dargestellten Substanzen wurden alle Messungen bei Tieftemperatur (ca. 185 K) unter Stickstoff durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer aus jeweils 25 ausgewählten Reflexen bestimmt, die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle aufgrund raumchemischer Überlegungen abgeschätzt [9]. Für  $(t\text{-Bu}_2\text{SnNH})_3$  war nach der Elementarzelle und den Auslöschungsbedingungen ( $hkl$  nur mit  $-h+k+l=3n$  und  $h0l$  nur mit  $l=2n$  vorhanden) eine isotype Struktur zu  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  [1] zu erwarten. Die Startkoordinaten wurden daher von der Sauerstoffverbindung übernommen.

Tabelle 1

### Kristallographische Daten

	$(t\text{-Bu}_2\text{SnNH})_3$	$(t\text{-Bu}_2\text{SnN-t-Bu})_2$	$(t\text{-Bu}_2\text{SnNSO}_2\text{Me})_2$
Kristall-			
abmessungen (mm)	$0.43 \times 0.43 \times 0.13$	$0.5 \times 0.43 \times 0.18$	$0.5 \times 0.35 \times 0.13$
Kristallsystem	hexagonal	monoklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	$R\bar{3}c$ (167)	$P2_1/c$ (14)	$P\bar{1}$ (2)
Elementarzelle			
<i>a</i> (pm)	1052.5(5)	920.1(5)	889.1(3)
<i>b</i> (pm)		1698.7(2)	944.8(1)
<i>c</i> (pm)	5100.1(18)	2765.7(3)	960.2(2)
$\alpha$ (°)			73.58(1)
$\beta$ (°)		93.33(3)	78.61(2)
$\gamma$ (°)			59.10(2)
<i>V</i> (nm <sup>3</sup> )	4.893	4.315	0.663
Formeleinheiten			
je Zelle	6	6	1
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	743.87	608.13	652.09
Dichte <sub>calc.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.51	1.40	1.63
Absorption $\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	21.2	16.1	19.0
Bereich $\theta$ <	30°	22°	34°
Reflexe			
gemessen	3711	7514	2067
davon verwendet	1403	5841	2047
mit $\sigma(I)/I$ <	0.67	1.00	0.67
verfeinerte			
Parameter	78	183	128
R-Wert	0.036 <sup>a</sup>	0.048	0.033

<sup>a</sup> Gewichtet mit  $1/[\sigma^2(F) + 10^{-6} \cdot F^2]$ .

Tabelle 2

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{eq}$ )<sup>a</sup> Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von (t-Bu<sub>2</sub>SnNH)<sub>3</sub>

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Sn(1)	0.20365(4)	0	0.25	0.024(1)
N(1)	-0.1799(5)	0	0.25	0.032(3)
C(10)	0.3150(5)	0.0013(5)	0.2136(1)	0.035(3)
C(11)	0.2060(6)	-0.0483(7)	0.1913(1)	0.052(4)
C(12)	0.4370(6)	0.1612(6)	0.2084(1)	0.048(3)
C(13)	0.3819(6)	-0.0962(6)	0.2157(1)	0.058(4)

$$^a U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_{ij} U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Aus den Auslöschungsbedingungen ( $0k0$  nur mit  $k = 2n$  und  $h0l$  nur mit  $l = 2n$  vorhanden) ergab sich für die monokline Verbindung (t-Bu<sub>2</sub>SnN-t-Bu)<sub>2</sub> eindeutig die Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Zinnatome liessen sich mit Direkten Methoden (SHELX-76 [10], 640 Reflexe,  $E > 1.5$ ) lokalisieren. (t-Bu<sub>2</sub>SnNSO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> kristallisiert triklin. Im Laufe der Strukturbestimmung zeigte sich, dass die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{1}$  gewählt werden konnte. Die Lagen der Zinnatome wurden durch eine Patterson-Synthese ermittelt.

Bei allen drei Verbindungen wurden die Positionen der Schwefel-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome aus Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt. In den abschliessenden Verfeinerungsrechnungen wurden für diese Atome und die Zinnatome anisotrope Temperaturfaktoren verwendet, bei (t-Bu<sub>2</sub>SnN-t-Bu)<sub>2</sub> nur für die Zinn- und Stickstoffatome. Die Wasserstoffatome wurden auf idealen Positionen mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor berücksichtigt. Bei (t-Bu<sub>2</sub>SnNH)<sub>3</sub> wurde für die Reflexintensitäten eine Absorptionskorrektur (SHELX-76 [10]) durchgeführt unter Berücksichtigung der Begrenzungsflächen des Kristalls und deren Abstand zum Kristallmittelpunkt. Das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom konnte trotzdem nicht eindeutig lokalisiert werden, worauf noch näher eingegangen wird.

Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1, die Atomkoordinaten in den Tab. 2, 3 und 4 aufgeführt.

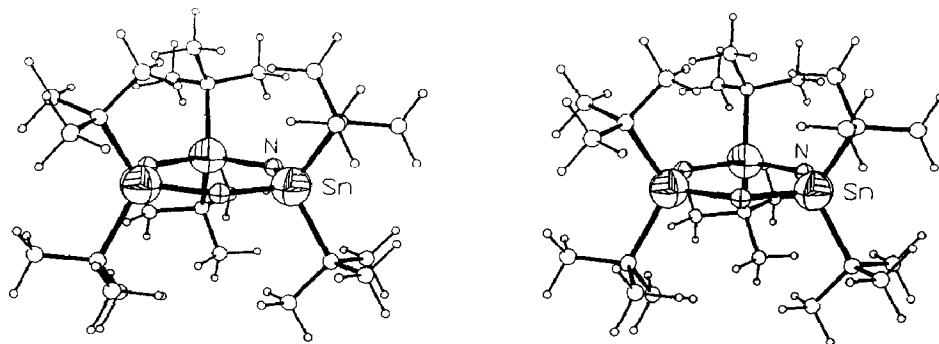


Fig. 1. Molekülstruktur von (t-Bu<sub>2</sub>SnNH)<sub>3</sub> (Stereobild). Das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom ist nicht eingezeichnet.

Tabelle 3

Atomkoordinaten und isotrope ( $U$ , für C) bzw. äquivalente isotrope ( $U_{\text{eq}}$ , für Sn und N)<sup>a</sup> Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von (t-Bu)<sub>2</sub>SnN-t-Bu)<sub>2</sub>

Atom	x	y	z	$U/U_{\text{eq}}$
<i>Molekül A</i>				
Sn(1)	0.54853(5)	0.01074(3)	0.55401(2)	0.023(1)
N(1)	0.4723(7)	0.0779(4)	0.4964(2)	0.030(3)
C(10)	0.4015(8)	0.0002(5)	0.6155(3)	0.034(2)
C(11)	0.3706(11)	0.0814(6)	0.6365(4)	0.056(3)
C(12)	0.2625(11)	-0.0382(6)	0.5966(4)	0.057(3)
C(13)	0.4715(10)	-0.0504(6)	0.6555(3)	0.051(2)
C(15)	0.7734(9)	0.0384(5)	0.5802(3)	0.040(2)
C(16)	0.8613(11)	0.0614(6)	0.5373(4)	0.057(3)
C(17)	0.7721(12)	0.1073(6)	0.6159(4)	0.060(3)
C(18)	0.8415(12)	-0.0331(6)	0.6055(4)	0.061(3)
C(30)	0.4258(9)	0.1594(5)	0.4948(3)	0.035(2)
C(31)	0.4431(10)	0.1927(6)	0.4431(3)	0.049(2)
C(32)	0.2668(9)	0.1613(6)	0.5066(3)	0.056(3)
C(33)	0.5141(11)	0.2098(6)	0.5290(4)	0.056(3)
<i>Molekül B</i>				
Sn(1)	0.15111(5)	-0.10765(3)	0.15743(2)	0.026(1)
Sn(2)	0.13087(6)	0.07441(3)	0.14955(2)	0.026(1)
N(1)	0.2267(7)	-0.0183(4)	0.1152(2)	0.032(4)
N(2)	0.0567(7)	-0.0151(4)	0.1920(2)	0.030(3)
C(10)	-0.0012(10)	-0.1900(6)	0.1195(3)	0.046(2)
C(11)	-0.0960(12)	-0.1430(6)	0.0830(4)	0.060(3)
C(12)	0.0859(12)	-0.2539(7)	0.0925(4)	0.069(3)
C(13)	-0.0961(12)	-0.2311(7)	0.1556(4)	0.067(3)
C(15)	0.3199(9)	-0.1711(5)	0.2018(3)	0.041(2)
C(16)	0.4005(10)	-0.1120(6)	0.2346(4)	0.055(3)
C(17)	0.2498(12)	-0.2352(7)	0.2319(4)	0.069(3)
C(18)	0.4272(11)	-0.2120(6)	0.1694(4)	0.057(3)
C(20)	-0.0410(10)	0.1367(5)	0.1066(3)	0.043(2)
C(21)	-0.1446(12)	0.1786(7)	0.1403(4)	0.063(3)
C(22)	-0.1263(12)	0.0764(4)	0.0759(4)	0.063(3)
C(23)	0.0211(12)	0.1993(7)	0.0737(4)	0.068(3)
C(25)	0.2855(10)	0.1570(5)	0.1865(3)	0.043(2)
C(26)	0.3804(12)	0.1106(7)	0.2223(4)	0.065(3)
C(27)	0.3823(11)	0.1958(6)	0.1495(4)	0.061(3)
C(28)	0.1988(13)	0.2218(7)	0.2114(4)	0.072(3)
C(30)	-0.0495(9)	-0.0145(5)	0.2300(3)	0.035(2)
C(31)	-0.0357(10)	0.0620(6)	0.2587(4)	0.051(2)
C(32)	-0.0181(10)	-0.0822(6)	0.2642(3)	0.050(2)
C(33)	-0.2070(11)	-0.0223(6)	0.2087(4)	0.054(2)
C(40)	0.3341(9)	-0.0194(5)	0.0777(3)	0.037(2)
C(41)	0.4897(11)	-0.0107(6)	0.0991(4)	0.057(3)
C(42)	0.3238(10)	-0.0973(6)	0.0505(3)	0.050(2)
C(43)	0.3024(11)	0.0461(6)	0.0419(4)	0.055(3)

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

Tabelle 4

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{eq}$ )<sup>a</sup> Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnNSO}_2\text{Me})_2$

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Sn(1)	0.03512(4)	-0.13741(4)	0.15538(3)	0.023(1)
S(1)	0.0449(2)	-0.2511(2)	-0.1369(2)	0.034(1)
N(1)	-0.0054(6)	-0.1034(5)	-0.0609(4)	0.028(5)
O(1)	0.1465(6)	-0.4985(5)	-0.0405(7)	0.072(6)
O(2)	0.1168(8)	-0.2218(9)	-0.2813(5)	0.087(9)
C(10)	-0.1835(7)	-0.1512(7)	0.2994(5)	0.045(7)
C(11)	-0.1650(10)	-0.3242(9)	0.3048(8)	0.034(6)
C(12)	-0.3580(8)	-0.0107(10)	0.2390(8)	0.061(9)
C(13)	-0.1636(10)	-0.1453(11)	0.4511(7)	0.067(9)
C(15)	0.3006(7)	-0.3089(6)	0.2271(5)	0.066(11)
C(16)	0.3361(8)	-0.4911(7)	0.2670(8)	0.030(5)
C(17)	0.4309(8)	-0.2886(9)	0.1048(7)	0.054(7)
C(18)	0.3169(9)	-0.2596(8)	0.3615(8)	0.052(7)
C(19)	-0.1535(8)	-0.2457(8)	-0.1506(7)	0.050(8)

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

## Diskussion

### $(t\text{-Bu}_2\text{SnNH})_3$ (Fig. 1)

Die Strukturbestimmung ergab, dass dieses Cyclostannazan isotyp ist zur analogen Sauerstoff-Verbindung  $(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$  [1], wie bereits wegen der fast gleichen Gitterkonstanten zu vermuten war. Ebenfalls isotyp dazu kristallisieren  $(t\text{-Bu}_2\text{SiO})_3$  [11],  $(t\text{-Bu}_2\text{SiNH})_3$  [12] und  $(t\text{-Bu}_2\text{GeO})_3$  [13]. Alle diese Verbindungen besitzen planare Ringgerüste mit isoklin stehenden t-Butylgruppen. Die Methyl-Kohlenstoffatome der beiden an einem Silicium-, Germanium- oder Zinnatom gebundenen Reste stehen dabei auf Lücke, die t-Butylgruppen sind also um etwa  $60^\circ$  gegeneinander verdreht. Die voluminösen Organylreste bestimmen offensichtlich die Molekülform und auch die Anordnung der Moleküle im Kristall. Die Ringatome werden durch die t-Butylgruppen abgeschirmt, so dass sie nicht mit den Atomen benachbarter Moleküle in Wechselwirkung treten können.

Die Bindungswinkel sind in allen Ringsystemen vergleichbar (Tab. 5); bei den Abständen treten aufgrund der unterschiedlichen Atomradien Abweichungen auf. Im Cyclotristannazan sind für die Lage des am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms zwei Positionen denkbar: Entweder in der Ringebene wie bei der Silizium-Verbindung [12] oder darüber bzw. darunter. In der abschliessenden Differenz-Fourier-Synthese waren ober- und unterhalb der Ringebene an den entsprechenden Stellen deutlich Elektronendichten zu sehen; wir nehmen daher eher an, dass hier das Wasserstoffatom nicht in der Ringebene liegt. Dafür spricht auch der resultierende N-H-Bindungsabstand von 85 pm. Wurde das Wasserstoffatom bei den Verfeinerungsrechnungen in der Ringebene gehalten, so ergab sich ein Bindungsabstand von nur 48 pm, was in etwa dem Wert entspricht, den man bei der Projektion der angenommenen Atomlagen in die Ringebene erhält.

Tabelle 5

Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) in den Sechsring-Verbindungen  $(t\text{-Bu}_2\text{MY})_3$  (M = Si, Ge, Sn; Y = O, NH)

	$(t\text{-Bu}_2\text{SiO})_3$ [11]	$(t\text{-Bu}_2\text{SiNH})_3$ [12]	$(t\text{-Bu}_2\text{GeO})_3$ [13]	$(t\text{-Bu}_2\text{SnO})_3$ [1]	$(t\text{-Bu}_2\text{SnNH})_3$
M–Y	165.4(1)	172.7(2)	178.1(1)	196.5(2)	203.0(2)
M–C	191.0(2)	192.4(3)	200.5(2)	219.4(6)	219.0(6)
Y–M–Y	105.1(1)	104.1(2)	107.0(1)	106.9(2)	107.8(2)
M–Y–M	134.9(1)	135.9(2)	133.0(1)	133.1(3)	132.2(3)
C–M–C	111.1(1)	110.3(2)	114.4(1)	119.5(4)	115.7(3)

$(t\text{-Bu}_2\text{SnN-t-Bu})_2$  (Fig. 2)

Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, von denen eins auf dem Symmetriezentrum liegt. Beide Moleküle weisen aber dieselbe Form auf: Sie besitzen jeweils einen ebenen Zinn–Stickstoff-Vierring; die an den Zinnatomen gebundenen *t*-Butylreste stehen isoklin und sind gegeneinander um ca.  $20^{\circ}$  verdreht. Die *t*-Butylgruppe am Stickstoffatom ist nur um  $6^{\circ}$  aus der Ebene des Vierrings herausgedreht, der Stickstoff ist also fast trigonal-planar koordiniert. Wie das Raumerfüllungsmodell (Fig. 3) zeigt, ist unter diesen Bedingungen die Anordnung von sechs *t*-Butylgruppen möglich. Eine stärkere Abwinkelung der N–C-Bindung gegenüber der Ringebene oder ein Zinn–Stickstoff-Sechsring böten dagegen den sperrigen Resten zu wenig Platz.

Die Bindungsabstände (Tab. 6) sind etwas grösser als bei  $(t\text{-Bu}_2\text{SnNH})_3$ , die Bindungswinkel N–Sn–N und Sn–N–Sn dagegen sind naturgemäss wegen der Ringgeometrie kleiner. Während bei den dimeren Diorganylzinn-Chalkogeniden  $(t\text{-Bu}_2\text{SnY})_2$  (Y = S, Se, Te) die Winkel an den Chalkogenatomen kleiner als  $90^{\circ}$  sind und die an den Zinnatomen größer, sind hier die Verhältnisse gerade umgekehrt. Ähnlich kleine Winkel am Zinn sind bisher nur an höher koordinierten Zinnatomen beobachtet worden.

Bei der analogen Phosphorverbindung, dem Diphospha-distannetidid  $(t\text{-Bu}_2\text{SnP-t-Bu})_2$  [14] liegt ebenfalls ein planarer Vierring vor, bei dem jedoch die Winkel ( $88.1^{\circ}$  am P,  $91.9^{\circ}$  am Sn) sehr viel weniger von  $90^{\circ}$  abweichen als bei der

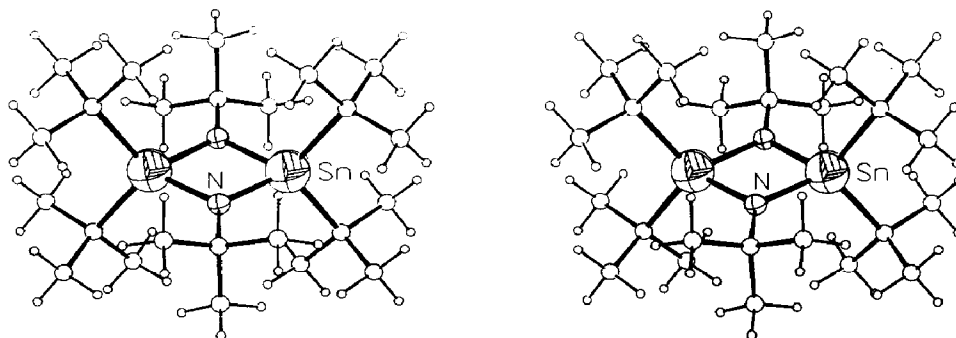


Fig. 2. Molekülstruktur von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnN-t-Bu})_2$  (Stereobild).

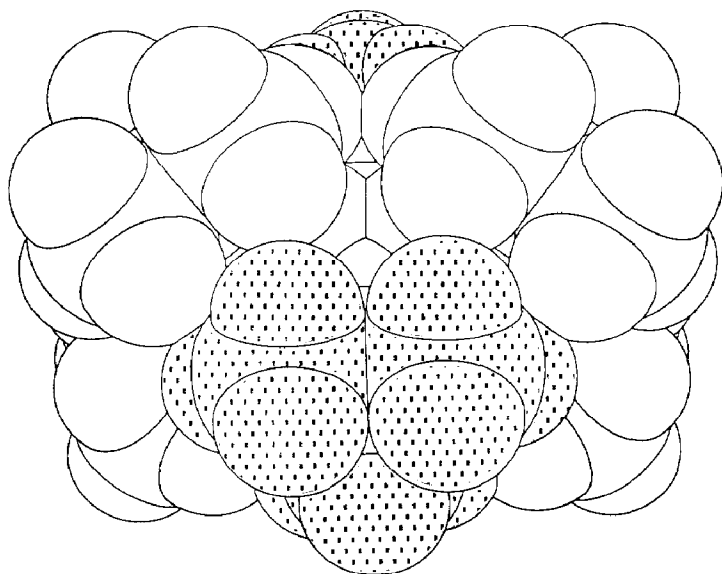


Fig. 3. Raumerfüllungsmodell von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnN-t-Bu})_2$ . Ansicht wie in Fig. 2. Die t-Butylgruppen am Stickstoff sind gepunktet.

Stickstoffverbindung. Die Sn–P-Abstände (255.6 pm) sind etwas länger als aus den tabellierten Atomradien berechnet, die Sn–N-Abstände beim Distanna-diazetidid etwas kürzer. Besonders auffallend ist jedoch der Unterschied in der Stellung der am Nichtmetall gebundenen t-Butylgruppen: Die P–C-Bindungen ragen um fast 42° nach oben bzw. unten (*trans*-Stellung) aus der Ringebene heraus, das Phosphoratom nimmt also den üblichen Platz in der Spitze einer wenn auch stark verzerrten

Tabelle 6

Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) in den Distannadiazetidinen

	$(t\text{-Bu}_2\text{SnN-t-Bu})_2$		$(t\text{-Bu}_2\text{SnNSO}_2\text{Me})_2$
	Molekül A	Molekül B	
Sn(1)–N(1)	205.9(6)	205.5(6)	208.5(5)
Sn(1)–N(2)	205.5(6)	205.2(6)	209.2(5)
Sn(2)–N(1)		205.7(6)	
Sn(2)–N(2)		205.4(6)	
Sn(1)–C(10)	222(1)	221(1)	219(1)
Sn(1)–C(15)	221(1)	222(1)	218(1)
Sn(2)–C(20)		221(1)	
Sn(2)–C(25)		222(1)	
N(1)–C(30)	145(1)	146(1)	
N(2)–C(40)		147(1)	
N(1)–S(1)			158(1)
N(1)–Sn(1)–N(2)	82.0(2)	81.8(2)	76.7(2)
N(1)–Sn(2)–N(2)		81.7(2)	
Sn(1)–N(1)–Sn(2)	98.0(3)	98.1(3)	103.3(3)
Sn(1)–N(2)–Sn(2)		98.3(3)	
C(10)–Sn(1)–C(15)	110.9(3)	111.8(3)	118.0(2)
C(20)–Sn(2)–C(25)		112.1(3)	



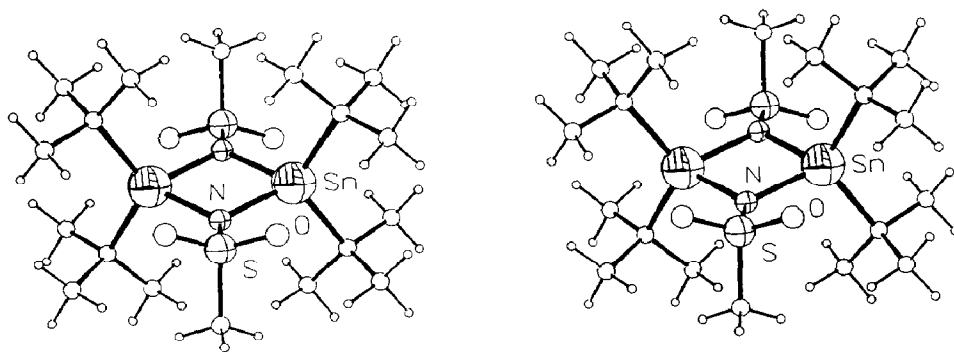


Fig. 4. Molekülstruktur von  $(t\text{-Bu}_2\text{SnNSO}_2\text{CH}_3)_2$  (Stereobild).

dreiseitigen Pyramide ein. Dagegen wird die ungewöhnliche (nahezu planare) Koordination an den Stickstoffatomen des Distanna-diazetidins offenbar durch den starken Einfluss der *t*-Butylgruppen am Zinn erzwungen, die wegen des im Vergleich zur Phosphorverbindung wesentlich kürzeren Zinn–Nichtmetall-Abstandes viel dichter benachbart sind.

#### $(t\text{-Bu}_2\text{SnNSO}_2\text{Me})_2$ (Fig. 4)

Das Molekül besitzt fast die gleiche Form wie das des  $(t\text{-Bu}_2\text{SnN-t-Bu})_2$ : Ein planarer Zinn–Stickstoff-Vierring mit einem kristallographischen Symmetriezentrum im Mittelpunkt. Die *t*-Butylgruppen am Zinn sind hier um etwa  $17^\circ$  gegeneinander verdreht. Der Rest am Stickstoff ragt deutlich weiter aus der Ebene des Vierringes heraus, der Winkel beträgt  $16^\circ$ .

Ein Vergleich der Bindungsabstände und -winkel der beiden Distanna-diazetidine (Tab. 6) zeigt, dass bei der Methansulfonyl-Verbindung die Ringwinkel am Zinn noch kleiner, am Stickstoff entsprechend grösser sind; auch sind hier die Sn–N-Bindungen länger, die Sn–C-Bindungen kürzer und die Winkel zwischen den *t*-Butylgruppen aufgeweitet. Eine Erhöhung der Koordinationszahl am Zinn durch Wechselwirkungen mit der Sulfonyl-Gruppe ist nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse auszuschliessen: Innerhalb des Moleküls sind die Abstände der Zinnatome zu den Sauerstoffatomen der Sulfonyl-Gruppe grösser als 320 pm. Ausserdem würde eine derartige Bindung, wie sie in der analogen Methylverbindung vermutet wurde [4], intramolekular auch zu ungewöhnlichen Winkeln am Zinn- und am Sauerstoffatom führen. Bindungen zu benachbarten Ringen werden offenbar durch die abschirmenden *t*-Butylgruppen verhindert, wie die relativ grossen Abstände zwischen den Molekülen zeigen.

### Experimentelles

$(t\text{-Bu}_2\text{SnNH})_3$ : Die Darstellung erfolgte nach [6].

$(t\text{-Bu}_2\text{SnN-t-Bu})_2$ : Zu einer Lösung von 3.9 g  $t\text{-Bu}_2\text{Sn(N-t-BuLi)}_2$  in 30 ml Ether werden tropfenweise 3 g geschmolzenes  $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  gegeben. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird abfiltriert und die Lösung 48 h gerührt. Während dieser Zeit färbt sie sich dunkelgelb, es fallen Kristalle aus, die anschliessend aus Ether umkristallisiert werden.

Ausbeute 78%, Fp. 250 °C (Zersetzung). Analyse: (t-Bu<sub>2</sub>SnN-t-Bu)<sub>2</sub>, gef.: (C<sub>24</sub>H<sub>54</sub>N<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>, ber.): C, 46.46 (47.40); H, 8.97 (8.95), N, 4.45% (4.61%). <sup>1</sup>H-NMR: δ = 11.3 ppm (N-t-Bu), 1.5 ppm (Sn-t-Bu); <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn-H) = 81 Hz. IR (in Auswahl): 2900vs, 1452s, 1449s, 1375m, 1360w, 1348w, 1180w, 1150w, 890w, 797w, 682w, 500w. Im Massenspektrum wurde der Molekülpeak beobachtet.

(t-Bu<sub>2</sub>SnNSO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>: 3.7 g t-Bu<sub>2</sub>Sn(NHt-Bu)<sub>2</sub> und 0.9 g Methansulfonsäureamid werden mit 10 ml Toluol zusammengegeben und unter Rühren 2 h auf 100 °C erhitzt. Beim Abkühlen fallen weisse Kristalle aus, die aus einer Mischung von Toluol und Benzol (3/1) umkristallisiert werden.

Ausbeute 70%. Subl. ab 100 °C. Analyse: (t-Bu<sub>2</sub>SnNSO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>, gef.: (C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>, ber.): C, 33.18 (33.15); H, 6.45 (6.49); N, 4.40% (4.30%). <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.59 ppm (t-Bu), 1.45 ppm (Me); <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn-H) = 108 Hz. IR (in Auswahl): 2900vs, 1452s, 1449s, 1375m, 1360w, 1348w, 1180w, 1150w, 890w, 797w, 682w, 500w. Das Massenspektrum nach der DCI-Methode zeigte den Molekülpeak.

Die Röntgenreflexe wurden auf dem automatischen Vierkreisdiffraktomer CAD4 (Fa. Enraf-Nonius) mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung und Graphitmonochromator vermessen. Für die Strukturrechnungen und für die Zeichnungen wurden die Programme SHELX-76 [10], ORTEP [15], KPLLOT [16] und SCHAKAL [17] benützt. Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM 3081K des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn durchgeführt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53745, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

## Dank

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

## Literatur

- (a) H. Puff, W. Schuh, R. Sievers und R. Zimmer, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 591; (b) H. Puff, W. Schuh, R. Sievers, W. Wald und R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 271.
- H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt und R. Zimmer, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 547.
- M.F. Lappert und K. Jones, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1944.
- H.W. Roesky und K. Ambrosius, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 445 (1978) 211.
- (a) D. Hänssgen und I. Pohl, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 676; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 607; (b) D. Hänssgen und I. Pohl, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2798.
- D. Hänssgen, R.J. Kuna und B. Ross, *J. Organomet. Chem.*, 92 (1975) C49.
- W. Storch, W. Jackspiess, H. Nöth und G. Winter, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 494, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 478.
- D. Hänssgen, H. Puff und N. Beckermann, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 191.
- W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig, 1934; *Angleichung der Werte für metallorganische Verbindungen*: W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- G.M. Sheldrick, *SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- W. Clegg, *Acta Cryst. B*, 38 (1982) 1648.
- W. Clegg, G.M. Sheldrick und D. Stalke, *Acta Cryst. C*, 40 (1984) 433.
- H. Puff, S. Franken, W. Schuh und W. Schwab, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) C41; 254 (1983) 33.

- 14 D. Hänssgen, H. Aldenhoven und M. Nieger, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 47.
- 15 C.K. Johnson, ORTEP: A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.
- 16 R. Hundt, KPLOT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen, Bonn 1979.
- 17 E. Keller, SCHAKAL: Ein Fortran-Programm zur graphischen Darstellung von Molekülmodellen, Freiburg i. Br. 1980.