

Chem. Ber. 115, 2141 – 2152 (1982)

Cyclische Diazastannylene, XIII¹⁾**[SnN₂(CH₃)₂]₄ und [SnNCH(CH₃)₂]₄,
Moleküle mit Cuban-Struktur**

Michael Veith* und Gerhard Schlemmer

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig

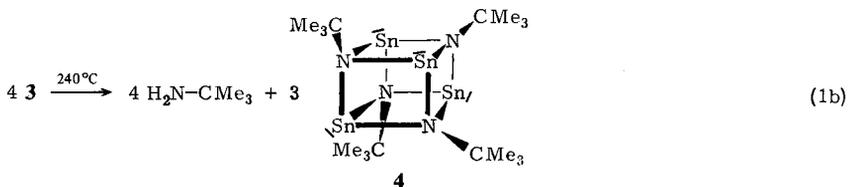
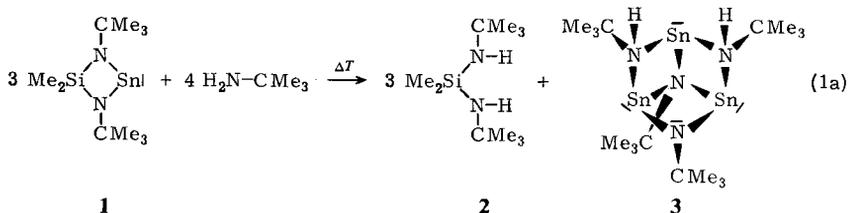
Eingegangen am 23. Oktober 1981

1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidin (**1**) reagiert in Benzol mit *N,N*-Dimethylhydrazin spontan und mit Isopropylamin nach kurzem Erwärmen zu *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-dimethylsilazan (**2**) und den Tetrameren (SnN₂Me₂)₄ (**5**) und (SnNCHMe₂)₄ (**6**). Eine Röntgenstrukturbestimmung (*R* = 0.026) zeigt, daß **5** einen stark verzerrten Sn₄N₄-Kubus besitzt, an dessen Stickstoffatome Dimethylaminogruppen gebunden sind. Im Kristall sind die Moleküle über Sn – Sn-Kontakte (351 pm) zu einem Zickzack-Band verknüpft, das in Richtung der hexagonalen Achse verläuft. Typische Sn – N-Bindungslängen liegen bei 220.9 und 225.1 pm, während für N – N 146.2 pm ermittelt werden. Beim Erhitzen sowie bei Sauerstoffzufuhr zersetzen sich die Kristalle von **5** heftig: als Produkte erhält man β-Zinn, molekularen Stickstoff und in wechselnden Mengen Methan, Ethan und Dimethylamin (bei Sauerstoffeinwirkung auch geringe Mengen an Zinn(II)-oxid).

Cyclic Diazastannylenes, XIII¹⁾**[SnN₂(CH₃)₂]₄ and [SnNCH(CH₃)₂]₄, Molecules with Cubane-like Structures**

1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidine (**1**) reacts in benzene with *N,N*-dimethylhydrazine spontaneously and with isopropylamine after warming shortly to yield *N,N'*-di-*tert*-butyl-*Si,Si*-dimethylsilazane (**2**) and the tetrameric molecules (SnN₂Me₂)₄ (**5**) and (SnNCHMe₂)₄ (**6**). An *X*-ray structure determination (*R* = 0.026) proves **5** to be built of a very distorted Sn₄N₄-cube, the nitrogen atoms being attached to dimethylamino groups. In the crystal the molecules are linked together by Sn – Sn contacts (351 pm) forming a zick-zack band, which runs in the direction of the hexagonal axis. Typical Sn – N bond lengths are found to be 220.9 and 225.1 pm, while the mean N – N distance is 146.2 pm. When heated or by contact with oxygen the crystals of **5** decompose vehemently: the products are found to be β-tin, molecular nitrogen, and varying amounts of methane, ethane, and dimethylamine (by contact with oxygen small amounts of tin(II)-oxide are formed as well).

Das cyclische Diazastannylen **1**²⁾ reagiert bei gelindem Erwärmen mit wasserstoffhaltigen Basen wie *tert*-Butylamin unter Spaltung der Sn – N-Bindungen, Transfer der Wasserstoffatome auf die Stickstoffatome des Ringsystems und Bildung des Imino-stannylenes Me₃C – NSn:, das als Monomeres nicht beständig ist³⁾. Bei Überschuß des Amins bildet sich der Molekülkäfig **3**⁴⁾, der rein formal aus drei „Baueinheiten“ Imino-stannylen und *tert*-Butylamin besteht.

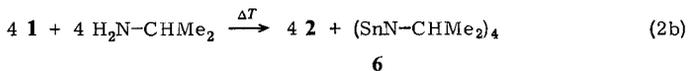
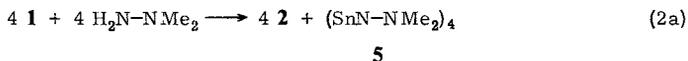


Erst bei Temperaturen von 240°C läßt sich **3** unter Abspaltung von *tert*-Butylamin in den cubanartigen Käfig **4**⁵⁾ umwandeln, der vier Iminostannylengruppen vereinigt³⁾. Ersetzt man in Gleichung (1a) die Base *tert*-Butylamin durch das sterisch weniger anspruchsvolle Methylamin, so erhält man neben dem Silazan **2** in spontaner Reaktion ausschließlich einen polymeren Feststoff der Zusammensetzung $(\text{Me}-\text{NSn})_n$ ⁶⁾.

Offenbar kann man durch geeignete Wahl des Substituenten am Amin die Reaktionsgeschwindigkeit und den Reaktionsverlauf in (1a) entscheidend beeinflussen. Um diese Vermutung zu bestätigen, haben wir *tert*-Butylamin durch Isopropylamin ersetzt und diesem Amin das „isostere“ *N,N*-Dimethylhydrazin (CH gegen N ausgetauscht) zur Seite gestellt. Letztere Verbindung verfügt als Hydrazinderivat über zwei basische Stickstoffatome und sollte daher bei der Stabilisierung des erwarteten Iminostannylens zu neuen Strukturen führen können. Im folgenden sind die Ergebnisse der Umsetzungen mit **1** zusammengestellt.

Zur Reaktion von **1** mit *N,N*-Dimethylhydrazin bzw. Isopropylamin

N,N-Dimethylhydrazin und Isopropylamin reagieren bei Raumtemperatur augenblicklich mit dem Stannylen **1** gemäß den Gleichungen (2a) und (2b). Während beim Hydrazinderivat die Reaktion quantitativ verläuft, muß im Falle des Isopropylamins noch kurzzeitig auf 75°C erhitzt werden, um die Reaktion vollständig zu Ende zu führen.



Neben der erwarteten Menge an Silazan **2** entsteht in beiden Fällen in hohen Ausbeuten jeweils nur ein weiteres Produkt, das durch Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch einfach zugänglich ist. Im Falle von (2a) wachsen kurz nach Zusammengeben der

Komponenten nadelförmige, rote Kristalle von **5** aus der orangefarbenen Lösung, während die hellgelben Kristalle **6** erst nach Einengen der Reaktionslösung anfallen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deuten auf hochsymmetrische Moleküle (Tab. 1) hin. Die Molmassen in Benzol zeigen, daß Tetramere des Iminostannylens $\text{R}-\text{NSn}$: in Lösung vorliegen.

Im Unterschied zur Reaktion des Diazastannylens **1** mit *tert*-Butylamin (Gleichung 1) entstehen bei den entsprechenden Umsetzungen (2a) und (2b) keine zu **3** analogen Käfigmoleküle mit norcubanartiger Gerüststruktur. Auch wird keinerlei Bildung eines Polymeren, wie bei der Umsetzung von **1** mit Methylamin, beobachtet. Schon bei relativ geringer Reaktionstemperatur bilden sich bei den Umsetzungen (2a) und (2b) die Tetrameren **5** und **6** direkt, wobei offenbar Reaktion (2a) schneller verläuft als (2b). Kleinere σ -Donoreigenschaften der Isopropyl- und Dimethylaminogruppen gegenüber *tert*-Butyl mögen für die veränderte Reaktivität ebenso verantwortlich sein wie die geringeren sterischen Wirkungen dieser Substituenten. Die große Tendenz bei **5** zur Agglomeration in einem Festkörper (siehe auch Kristallstruktur weiter unten) sollte das Gleichgewicht in (2a) besonders beeinflussen und erklärt die graduell unterschiedliche Reaktivität des Isopropylamins und des *N,N*-Dimethylhydrazins.

Außer in ihrer Farbigkeit unterscheiden sich die Kristalle von **5** und **6** auch in anderen wesentlichen Eigenschaften: **5** löst sich ausschließlich in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol oder Toluol, während **6** auch in Alkanen und Ethern löslich ist. Hält man an die nadelförmigen Kristalle von **5** einen statisch aufgeladenen Glasstab, so haften die Kristalle in großer Anzahl an dem Stab, wobei sie sich igelförmig ausrichten. Dieser Effekt geht offenbar auf die Kristallstruktur von **5** zurück, die eine polare Achse besitzt (siehe Struktur!). Weiterhin zeigt dieser Versuch, daß kristallines **5** bei Raumtemperatur ein Isolator ist.

Kristalldaten von **5** und **6** und Strukturbestimmung von **5**

Die Gitterkonstanten und Raumgruppen von **5** und **6** wurden über röntgenographische Einkristalluntersuchungen erhalten und sind in Tab. 1 aufgeführt. Auffallend sind die unterschiedlichen Dichten der Kristalle, obwohl beide Moleküle nahezu gleiche Massen besitzen. Während D_x von **6** (Tab. 1) dem D_x von **4** (1.96 g/cm^3)³⁾ sehr nahe kommt, deutet bereits die größere Dichte von **5** auf eine grundsätzlich unterschiedliche Kristallstruktur. Da das tetramere (*tert*-Butylimino)stannylene eine Kristallstruktur aufbaut, in der die cubanartigen Moleküle durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden⁵⁾, kann man auch für **6** eine ähnliche Kristallstruktur annehmen. Die ermittelten Raumgruppen für **6** lassen zudem im Sinne von *Kitaigorodsky*⁷⁾ eine dichteste Packung von Molekülen zu.

Die wichtigsten Daten zur Strukturbestimmung von **5** sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die azentrische Raumgruppe ist auf Grund der Verfeinerung eindeutig. Wegen der relativ geringen Anzahl unabhängiger Reflexe wurden nur die Zinnatome anisotrop verfeinert, während allen Leichtatomen isotrope Temperaturfaktoren zugeordnet wurden. Die Wasserstoffatome blieben unberücksichtigt. In Tab. 3 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt⁸⁾. Den berechneten Strukturfaktoren liegen die Atomformfaktoren der neutralen Atome des SHELX-Systems⁹⁾ zugrunde.

Tab. 1. ¹H-NMR- (δ -Werte in Benzol, Integration in Klammern) und Kristall-Daten von 5 und 6

δ (ppm)	(SnN - NMe ₂) ₄ (5)	(SnN - CHMe ₂) ₄ (6)
	2.68	1.32 (6.0) d, ³ J _{H,H} = 6.2 Hz 3.97 (1.0) sept, ³ J _{H,H} = 6.2 Hz
Kristallsystem	rhomboedrisch	monoklin
Raumgruppe	R3c	C2/c oder Cc
a (pm)	3014.0 (7)	3201 (4)
b (pm)	3014.0 (7)	1031 (2)
c (pm)	1128.8 (3)	1360 (2)
β	—	99.2 (2)°
γ	120°	—
V (10 ⁶ pm ³)	8880.6	4430.6
z	18	8
D _x (g/cm ³)	2.380	2.108

Tab. 2. Daten zur Strukturbestimmung von 5

Stoe-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator

LP-Korrektur, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 46.5 \text{ cm}^{-1}$

Verwendeter Kristall: $0.2 \times 0.2 \times 0.8 \text{ mm}^3$

Lösung der Struktur: Patterson-Methoden (Schweratome über Harker-Symmetrien)

$R = 0.026$ für beobachtete Reflexe; 978 Reflexe, davon 18 als nicht beobachtet eingestuft;

Verhältnis Parameter: Reflexe = 1 : 9.78

Gewichtsschema: Verfeinerung von $\sum (|F_o| - |F_c|/W)^2$, wobei $W = 1/(\sigma_F^2 + 0.0032 \cdot F_o^2)$
(σ_F = Fehler aus der Zählstatistik)

Tab. 3. Ortskoordinaten, u_{ij} -Werte ($\times 10^3$) des Temperaturfaktors $\exp[-2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + 2u_{12}hka^*b^* + 2u_{13}hla^*c^* + 2u_{23}klb^*c^*)]$ und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von 5. Die angegebenen B -Werte des Temperaturfaktors $\exp(-B \sin^2 \Theta / \lambda^2)$ wurden für die Zinnatome nach *Hamilton* (17) aus den u_{ij} -Werten berechnet

	X	Y	Z	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{12}	u_{13}	u_{23}	B (10 ⁴ pm ²)
Sn (1)	0,11236 (4)	0,21514 (4)	0,5000 (0)	36,7 (7)	36,3 (7)	30,0 (0)	16,9 (5)	4,9 (4)	0,3 (4)	2,76 (5)
Sn (2)	0,22195 (4)	0,22080 (5)	0,4383 (1)	47,2 (8)	68,2 (9)	44,2 (6)	35,9 (7)	-9,1 (5)	-4,8 (5)	3,95 (10)
Sn (3)	0,12163 (4)	0,15544 (4)	0,2448 (1)	48,9 (8)	42,9 (8)	38,0 (6)	26,8 (7)	-2,8 (5)	-7,3 (4)	3,28 (9)
Sn (4)	0,17877 (4)	0,28015 (4)	0,2477 (1)	37,3 (7)	41,9 (7)	32,4 (5)	16,5 (6)	3,6 (4)	2,9 (4)	3,05 (8)

	X	Y	Z	B (10 ⁴ pm ²)	X	Y	Z	B (10 ⁴ pm ²)	
N (1)	0,1910 (5)	0,2728 (5)	0,443 (1)	3,1 (2)	C (1)	0,2692 (8)	0,3448 (8)	0,491 (2)	5,2 (4)
N (2)	0,2162 (5)	0,3185 (5)	0,517 (1)	3,5 (3)	C (2)	0,1968 (7)	0,3540 (7)	0,492 (2)	4,4 (4)
N (3)	0,1422 (5)	0,1627 (5)	0,440 (1)	3,0 (2)	C (3)	0,154 (1)	0,092 (1)	0,474 (3)	9,9 (8)
N (4)	0,1231 (6)	0,1162 (6)	0,513 (1)	4,5 (3)	C (4)	0,0745 (9)	0,0831 (9)	0,499 (2)	5,6 (5)
N (5)	0,1038 (5)	0,2143 (4)	0,303 (1)	2,4 (2)	C (5)	0,0579 (7)	0,2600 (7)	0,280 (2)	4,2 (3)
N (6)	0,0598 (5)	0,2126 (5)	0,247 (1)	3,3 (2)	C (6)	0,0104 (7)	0,1674 (7)	0,282 (2)	4,2 (4)
N (7)	0,2012 (5)	0,2216 (5)	0,248 (1)	2,7 (2)	C (7)	0,282 (1)	0,271 (1)	0,157 (3)	7,9 (7)
N (8)	0,2333 (6)	0,2253 (6)	0,147 (1)	4,6 (3)	C (8)	0,244 (1)	0,184 (1)	0,152 (2)	7,3 (6)

Molekülstruktur von 5

Die in Lösung vorliegenden Moleküleinheiten 5 ordnen sich im Kristall zu einem intermolekularen Verbund, der durch Zinn-Zinn-Kontakte zwischen den Molekülen her-

vorgerufen wird. Das Molekül $(\text{SnN}_2\text{Me}_2)_4$ besitzt im Kristall keine kristallographische Punktsymmetrie > 1 , da es eine allgemeine Lage in der Raumgruppe $R3c$ einnimmt. Wie aus Abb. 1 zu ersehen, weicht es jedoch nur wenig von einer $C_s(m)$ -Symmetrie ab, wobei die Pseudospiegelebene durch die Atome Sn(1,2) und N(5,6,7,8) verläuft. Die zentrale Einheit des Moleküls **5** ist ein Sn_4N_4 -Käfig, an dessen Stickstoffatome Dimethylaminogruppen gebunden sind. Der Käfig kann als stark verzerrter Würfel beschrieben werden, mit mittleren Winkeln von 79.2° an den Zinnatomen und 99.7° an den Stickstoffatomen (Tab. 4). Diese Verzerrung ist charakteristisch für alle bisher bekannten Iminostannylenkäfige, wie Strukturuntersuchungen an **3**⁴⁾ bzw. $\text{Sn}_4(\text{NCMe}_3)_3$ - (OAlMe_3) ⁵⁾ beweisen. Im Unterschied zu letzterem Molekül, in dem die Zinnatome für sich genommen einen regulären Tetraeder aufbauen ($\text{Sn}\cdots\text{Sn} = 334.8 \text{ pm}$)⁵⁾, ist der Sn_4N_4 -Käfig in **5** noch zusätzlich in $[001]$ -Richtung erheblich deformiert. Wie aus Tab. 5 zu ersehen, kann zwischen zwei kürzeren und vier längeren „nichtbindenden“ $\text{Sn}\cdots\text{Sn}$ -Abständen unterschieden werden, während andererseits die Stickstoffatome des Käfigs vier kurze und zwei lange Abstände untereinander aufweisen. Das Sn_4N_4 -Molekülgerüst in **5** baut sich demnach aus zwei ineinandergestellten Bisphenoiden auf, wobei das Sn_4 -Polyeder in Richtung $[001]$ gestreckt und das N_4 -Polyeder gestaucht ist.

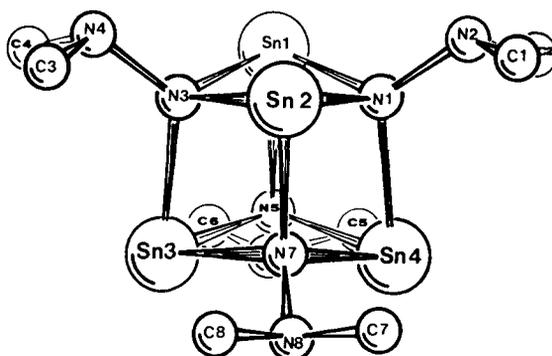


Abb. 1. Molekülstruktur von $(\text{Sn}_4\text{N}_2\text{Me}_2)_4$ (**5**) aus $[\bar{1}00]$ als Blickrichtung

Die beobachtete Deformation des Sn_4N_4 -Käfigs in **5** setzt sich, wie in Tab. 4 zu ersehen, auch in unterschiedlichen Bindungslängen gleicher Atompaare fort. Aus den $\text{Sn}-\text{N}$ -Abständen folgt generell, daß man das verzerrt tetragonale Sn_4N_4 -Gerüst in zwei Vierringe – bestehend aus den Atomen Sn(1), N(1), Sn(2), N(3) und Sn(3), N(5), Sn(4), N(7) – zerlegen kann, die durch etwas längere Bindungen miteinander verknüpft sind. Diese Ringe sind keineswegs planar, sondern stark aufgefaltet: die Diederwinkel zwischen Ebenen, die durch ein Zinn- und zwei Stickstoffatome gebildet werden, betragen 158.7° bzw. 156.5° und zwischen Ebenen, die durch ein Stickstoff- und zwei Zinnatome definiert sind, 163.5° bzw. 162.3° . Auch die unterschiedlichen Diederwinkel sind eine Folge der Annäherung der Zinnatome Sn(1) und Sn(2) bzw. Sn(3) und Sn(4).

Versucht man die gefundenen Deformationen des Sn_4N_4 -Käfigs zu erklären und beschränkt sich zunächst auf intramolekulare Wechselwirkungen, so können nur die Liganden an den Stickstoffatomen hierfür verantwortlich sein. Es fällt auf, daß die Dimethylaminogruppen in einer definierten Stellung zum Käfig angeordnet sind (Abb. 1).

Die Methylgruppen stehen, wie in Abb. 2 gezeichnet, „staggered“ zu den Zinnatomen des Käfigs, wobei nur die Konformation beobachtet wird, bei der die Methylgruppen in Richtung des Schwerpunktes des Moleküls ausgerichtet sind. Die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen N(2,4,6,8), die die vierte Koordinationsstelle an diesen Atomen einnehmen, weisen dadurch alle vom Schwerpunkt des Sn_4N_4 -Käfigs weg. Der mittlere Bindungswinkel an den Stickstoffatomen N(2,4,6,8) liegt mit 109.1° (Tab. 4) nahe am Tetraederwinkel, womit diese Atome sp^3 -hybridisiert sein sollten.

Tab. 4. Bindungsabstände (pm) und Winkel ($^\circ$) im Molekül $(\text{SnN}_2\text{Me}_2)_4$ (5). Bei den Standardabweichungen (in Klammern) wurde die Ortskoordinatenungenauigkeit berücksichtigt

Sn(1)-N(1)	222(1)	N(1)-Sn(1)-N(3)	79,6(5)	Sn(4)-N(5)-Sn(3)	95,0(5)
Sn(1)-N(3)	228(1)	N(5)-Sn(1)-N(1)	77,9(4)	Sn(1)-N(5)-Sn(3)	103,5(5)
Sn(1)-N(5)	223(1)	N(5)-Sn(1)-N(3)	77,3(4)	Sn(1)-N(5)-Sn(4)	102,2(5)
				N(6)-N(5)-Sn(1)	122,5(9)
Sn(2)-N(1)	219(1)	N(3)-Sn(2)-N(1)	83,1(5)	N(6)-N(5)-Sn(3)	115,2(8)
Sn(2)-N(3)	215(1)	N(7)-Sn(2)-N(1)	78,0(5)	N(6)-N(5)-Sn(4)	114,2(8)
Sn(2)-N(7)	224(1)	N(7)-Sn(2)-N(3)	79,2(4)		
				Sn(3)-N(7)-Sn(4)	95,4(5)
Sn(3)-N(3)	227(1)	N(5)-Sn(3)-N(7)	81,9(4)	Sn(2)-N(7)-Sn(3)	100,9(5)
Sn(3)-N(5)	220(1)	N(3)-Sn(3)-N(5)	78,2(4)	Sn(2)-N(7)-Sn(4)	102,2(5)
Sn(3)-N(7)	222(1)	N(3)-Sn(3)-N(7)	77,1(4)	N(8)-N(7)-Sn(2)	124,8(10)
				N(8)-N(7)-Sn(3)	115,5(9)
Sn(4)-N(1)	226(1)	N(7)-Sn(4)-N(5)	82,2(4)	N(8)-N(7)-Sn(4)	113,4(10)
Sn(4)-N(5)	223(1)	N(1)-Sn(4)-N(7)	77,7(5)		
Sn(4)-N(7)	218(1)	N(1)-Sn(4)-N(5)	77,3(4)	C(1)-N(2)-N(1)	109(1)
				C(2)-N(2)-N(1)	111(1)
N(1)-N(2)	146(2)	Sn(2)-N(1)-Sn(1)	96,7(5)	C(2)-N(2)-C(1)	107(1)
N(3)-N(4)	147(2)	Sn(4)-N(1)-Sn(1)	101,5(5)		
N(5)-N(6)	145(2)	Sn(4)-N(1)-Sn(2)	101,4(5)	C(3)-N(4)-N(3)	105(2)
N(7)-N(8)	147(2)	N(2)-N(1)-Sn(1)	114,7(9)	C(4)-N(4)-N(3)	115(2)
		N(2)-N(1)-Sn(2)	118,6(9)	C(4)-N(4)-C(3)	109(2)
N(2)-C(1)	142(3)	N(2)-N(1)-Sn(4)	120,1(9)		
N(2)-C(2)	148(3)			C(5)-N(6)-N(5)	109(1)
N(4)-C(3)	150(4)	Sn(1)-N(3)-Sn(2)	96,1(5)	C(6)-N(6)-N(5)	113(1)
N(4)-C(4)	131(3)	Sn(3)-N(3)-Sn(1)	99,9(5)	C(6)-N(6)-C(5)	108(1)
N(6)-C(5)	150(2)	Sn(3)-N(3)-Sn(2)	102,1(5)		
N(6)-C(6)	149(2)	N(4)-N(3)-Sn(1)	113,3(9)	C(7)-N(8)-N(7)	109(2)
N(8)-C(7)	144(3)	N(4)-N(3)-Sn(2)	121,7(10)	C(8)-N(8)-N(7)	109(2)
N(8)-C(8)	142(3)	N(4)-N(3)-Sn(3)	119,3(9)	C(8)-N(8)-C(7)	106(2)

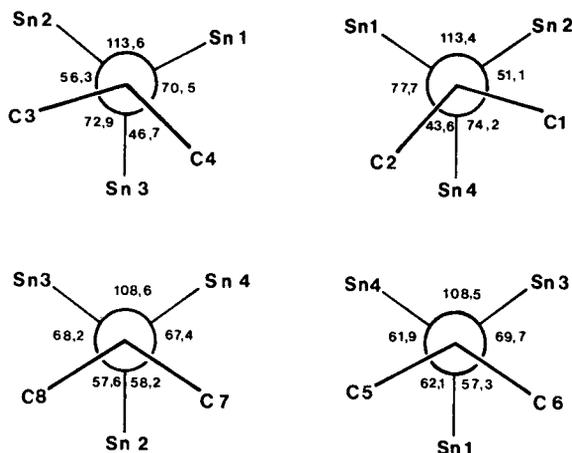


Abb. 2. Maßstabgerechte Newman-Projektionen längs der vier N-N-Bindungen im Molekül 5. Die Winkelwerte sind in Grad angegeben

Tab. 5. „Nichtbindende“ intramolekulare Kontakte (pm) im Molekül $(\text{SnN}_2\text{Me}_2)_4$ (5). Die Standardabweichungen berücksichtigen die Ungenauigkeit in den Lageparametern

Sn (1) ... Sn (2)	329,5 (2)	N (1) ... N (3)	288 (2)
Sn (3) ... Sn (4)	325,9 (2)	N (5) ... N (7)	290 (2)
Sn (1) ... Sn (3)	348,1 (2)	N (1) ... N (5)	280 (2)
Sn (1) ... Sn (4)	346,9 (2)	N (1) ... N (7)	279 (2)
Sn (2) ... Sn (3)	344,1 (2)	N (3) ... N (5)	282 (2)
Sn (2) ... Sn (4)	344,2 (2)	N (3) ... N (7)	280 (2)
Sn (1) ... N (2)	313 (1)	Sn (3) ... N (6)	311 (1)
Sn (1) ... N (4)	316 (1)	Sn (3) ... N (8)	315 (1)
Sn (2) ... N (2)	316 (1)	Sn (4) ... N (6)	312 (1)
Sn (2) ... N (4)	318 (1)	Sn (4) ... N (8)	307 (1)
N (2) ... Sn (4)	325 (1)	N (6) ... Sn (1)	325 (1)
N (4) ... Sn (3)	325 (1)	N (8) ... Sn (2)	330 (1)

An Hand der Bindungswinkel an den Stickstoffatomen N(1,3,5,7) ergibt sich, daß alle Dimethylaminogruppen in Richtung auf die Zinnatome Sn(1,2) bzw. Sn(3,4) ausgelenkt sind (Tab. 4 und Abb. 1). Dementsprechend findet man auch in Tab. 5 sehr kurze, zunächst als „nichtbindend“ definierte, Sn...N-Kontakte für diese Atome, die mit einem Mittelwert von 315 pm recht weit unterhalb des van-der-Waals-Abstandes von 370 pm¹⁰⁾ liegen. Man muß offenbar annehmen, daß schwache bindende Wechselwirkungen zwischen den Atomen N(2,4) und

Sn(1,2) bzw. N(6,8) und Sn(3,4) bestehen, die letztendlich zur beobachteten Annäherung der Zinnatome Sn(1) und Sn(2) bzw. Sn(3) und Sn(4) führen. Die Konformation der Dimethylamino-gruppen wird somit verständlich.

Die gefundene Deformation des Sn_4N_4 -Gerüsts in **5** erscheint damit durch die spezifische Koordination des Hydrazidliganden N_2Me_2 erklärbar. Im Unterschied zu Organylminostannylenen stabilisiert neben dem α -Stickstoffatom auch das β -Stickstoffatom den Käfig in charakteristischer Weise. Die paarweise Annäherung der Zinnatome wird zusätzlich noch durch eine intermolekulare Komponente akzentuiert, wie weiter unten erläutert.

Das Molekül **5** ist an Deck- und Grundfläche des Sn_4N_4 -Käfigs durch die Ausrichtung der Dimethylaminogruppen sehr elektronenreich. Dies wird besonders deutlich, wenn man sich auch noch die Elektronenpaare an den Zinnatomen mit hinzudenkt, die allesamt nach außen gerichtet sind. Während von der Seite betrachtet (aus [100]) das Molekül **5** von Methylgruppen abgeschirmt ist, häufen sich an der Deck- und Grundfläche nichtbindende Elektronenpaare. Die Löslichkeit von **5** in aromatischen Kohlenwasserstoffen hat vielleicht hierin ihre Erklärung.

Die N–N- und N–C-Bindungslängen (Tab. 4) liegen im erwarteten Bereich¹¹⁾. Die besonders langen N–C-Bindungen beim Atom N(6) können auf einen intermolekularen Kontakt zurückgeführt werden (siehe unten). Auch weitere Unregelmäßigkeiten in den Bindungslängen (Sn–N-Bindungen in Tab. 4) haben ihre Ursache im intermolekularen Zusammenspiel. Wie beim tetrameren Iminostannylen **4** und wie bei $\text{Sn}_4(\text{NCMe}_3)_3(\text{OAlMe}_3)$ ausführlich diskutiert⁹⁾, läßt sich die Bindungssituation in **5** einfach beschreiben: Jedes Zinnatom erreicht durch zwei Einfachbindungen und eine formale Donorbindung ein Elektronenoktett. Eines der Stickstoffatome im Hydrazinliganden ist daher vierfach koordiniert, während das zweite eine normale trigonale Pyramide bildet. Die vorliegende Struktur zeigt, daß letztere Atome, wenn auch nur sehr schwach, intramolekular zusätzliche Bindungen mit den Zinnatomen eingehen, wobei offenbar d-Orbitale am Schweratom beteiligt sein müssen.

Dreidimensionale Kristallstruktur von **5**

Die $\text{Sn}_4(\text{N}_2\text{Me}_2)_4$ -Moleküle sind im Kristall entlang der polaren [001]-Achse ausgerichtet. In Abb. 3 ist anschaulich dargestellt, wie dabei jedes Molekül über das Zinnatom Sn(1) in die elektronenreiche Grundfläche eines folgenden Moleküls eingreift. Daß hierbei eine bindende Wechselwirkung zwischen den Molekülen auftritt und diese Aneinanderreihung von Molekülen kein reiner Packungseffekt ist, läßt sich aus verschiedenen Besonderheiten der Struktur einwandfrei herauslesen:

1) Der mittlere Abstand Sn(1)–N liegt mit 224.4 pm um 2.2 pm oberhalb der mittleren Länge für alle Sn–N-Bindungen (222.3 pm); ebenso sind die dazugehörigen Bindungswinkel mit einem Mittelwert von 78.3° besonders spitz. Das Atom Sn(1) wird also deutlich aus dem Sn_4N_4 -Käfig herausgehoben. Die längeren Bindungsabstände um Sn(1) sind ein Indiz für den Abzug von Elektronendichte!

2) Die nächsten intermolekularen Nachbarn zum Atom Sn(1) sind die Zinnatome Sn(3') und Sn(4') sowie das Stickstoffatom N(6') (Abb. 3). Die gefundenen Sn···Sn-Kontakte von 351 pm sind wesentlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien¹⁰⁾ und liegen zwischen Abstän-

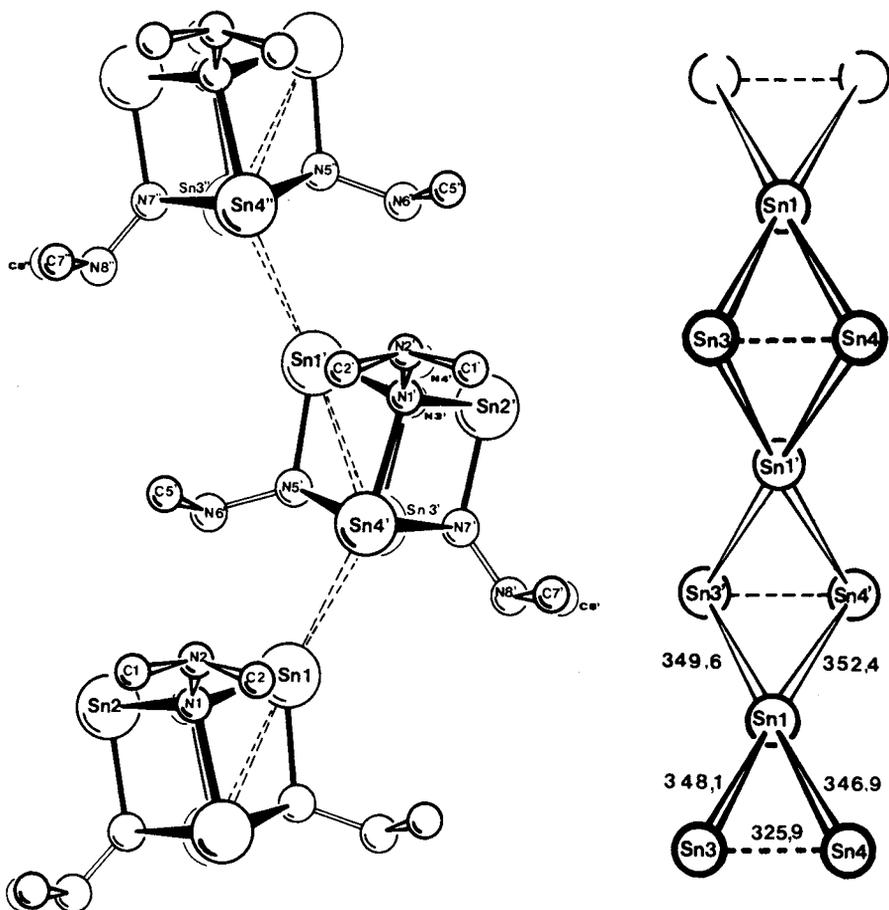


Abb. 3 (links). Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 5 (Blick auf [010]). Gezeichnet sind die Auswirkungen der Symmetrieoperationen $y - x$, $y, \frac{1}{2} + z$ (einfach gestrichelte Atome) und $x, y, z + 1$ (zweifach gestrichelte Atome) auf das Bezugsmolekül $(x, y, z)^{18}$

Abb. 4 (rechts). Schematische Darstellung des Zinn-Bandes, das in der Kristallstruktur von 5 entlang [001] verläuft. Von den Molekülen sind nur die Zinnatome Sn(1), Sn(3) und Sn(4) gezeichnet, während Sn(2) und die Leichtatome weggelassen wurden. Vergleiche auch Abb. 3

den der ersten und zweiten Koordinationssphäre im weißen Zinn (302, 318 bzw. 377 pm)¹². In der monoklinen Phase von 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 λ^2 -diazasilastannetidin fanden wir intermolekulare Sn...Sn-Kontakte von 367.6 pm¹³. Es fällt auf, daß die Zinnatome Sn(1), Sn(3') und Sn(4') fast genau denselben Abstand zueinander haben wie Sn(1), Sn(3) und Sn(4) (Abb. 3). In der Kristallstruktur von 5 liegt somit ein Band äquidistanter Zinnatome vor (Abb. 4), das sich in *c*-Richtung erstreckt. Man stellt sich unwillkürlich die Frage, ob diese besondere Anordnung in physikalischen Phänomenen ihren Ausdruck findet. Zu diskutieren wären z.B. die Farbigkeit oder Halbleitereigenschaften des Kristalls. Die polare Achse, ebenso wie das Glasstabexperiment (siehe vorstehendes Kapitel), zeigen jedoch eindeutig, daß bei Raumtemperatur kristallines 5 als Isolator vorliegt. Das in Abb. 4 dargestellte Zinnband wird zusätzlich durch Koordi-

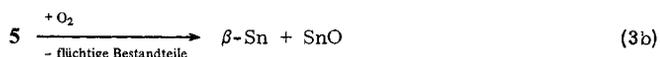
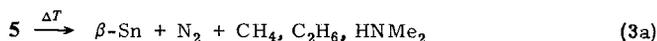
nation des Atoms N(6') zum Atom Sn(1) (305.1 pm) stabilisiert (Abb. 3), womit auch eine befriedigende Erklärung für die langen N(6) – C-Abstände gegeben wäre (Tab. 4).

3) Gleichzeitig mit dem „Herauswandern“ des Atoms Sn(1) aus dem Molekülverband treten „Folgebewegungen“ anderer Atome und Gruppierungen auf. So geht z. B. eindeutig aus den Newman-Projektionen in Abb. 2 hervor, daß die Dimethylaminogruppen sich so drehen, als würden die Elektronenpaare an den Stickstoffatomen N(2) und N(4) dem Zinnatom Sn(1) in seiner „Bewegung“ nachfolgen. Im gleichen Maße, in dem das Atom Sn(1) aus dem Sn_4N_4 -Käfig herausgedrängt wird, „dringt“ das Atom Sn(2) „ein“. Dies ist sehr eindrucksvoll an den besonders kurzen Sn(2) – N-Abständen oder an den Bindungswinkeln abzulesen (Tab. 4).

Wir können somit die Kristallstruktur von **5** wie folgt beschreiben: Die $(\text{SnN}_2\text{Me}_2)_4$ -Moleküle stapeln sich entlang [001] so aufeinander, daß jeweils das Zinnatom Sn(1) in die Grundfläche eines folgenden Moleküls (N(5',6'), Sn(3',4'), N(7',8')) „eintaucht“. Es entsteht ein gefaltetes Zinnband (Abb. 4), an dem sich nur das Zinnatom Sn(2) nicht beteiligt. Diese endlosen Bänder sind senkrecht zu ihrer Ausrichtung von Methylgruppen abgeschirmt, die zwischen den Bändern nur van-der-Waals-Kontakte zulassen (kürzester gefundener $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3$ Abstand = 364 pm). Die so eingehüllten Säulen bilden eine ideale hexagonal dichteste Packung.

Zur Thermolyse von **5** und zur Reaktion mit Sauerstoff

Kristallines **5** ist sehr empfindlich gegenüber Temperaturerhöhung und Einwirkung von Sauerstoff: es zersetzt sich explosionsartig, wenn man z. B. in ein mit **5** versehenes, evakuiertes Gefäß Luft einströmen läßt. Im wesentlichen laufen die Reaktionen (3a) und (3b) ab.



Wie auf Grund der Kristallstruktur nicht weiter überraschend, entsteht als Feststoff bei den Reaktionen (3a) und (3b) elementares Zinn. Bezeichnenderweise bildet sich, wie röntgenographisch nachgewiesen, β -Zinn, das chemisch wie auch strukturchemisch Zinn(II)-Verbindungen nahesteht. So ist z. B. bekannt, daß bei der Auflösung von α -Sn in Salzsäure Zinn(IV)-Verbindungen entstehen, während bei β -Sn SnCl_2 erhalten werden kann¹². Neben dem Metall treten bei Reaktion (3a) gasförmige Reaktionsprodukte auf, die massenspektroskopisch charakterisiert wurden: der Hauptanteil des Gases besteht aus Stickstoff; weiterhin findet man Methan, Ethan und Dimethylamin. Die Reaktion von **5** mit Sauerstoff unterscheidet sich von der einfachen Thermolyse hauptsächlich in der Bildung von SnO, das ebenfalls röntgenographisch in geringen Mengen neben β -Sn nachgewiesen werden kann. Es ist anzunehmen, daß bei letzterer Reaktion der Sauerstoff nur beim Zündvorgang eine Rolle spielt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser unter N₂-Schutzgas in Stockschen Vakuumapparaturen durchgeführt. – ¹H-NMR-Spektren: Hitachi Perkin-Elmer R-24B, 60 MHz. – Massenspektren: Varian MAT CH-7 (GBF Stöckheim). – Röntgenographische Charakterisierung von Einkristallen: Buerger-Precession- und Weissenberg-Kameras der Firma Nonius, Delft, für Pulver: Huber Guinier-System 600. – C,H,N-Analysen (bei 5 wegen Explosivität nicht möglich): Firma O. Beller, Göttingen; die Sn-Werte wurden titrimetrisch bestimmt.

Verwendete Rechenprogramme: Sämtliche Berechnungen erfolgten auf der Anlage ICL 1906 des Rechenzentrums der TU Braunschweig unter Verwendung des SHELX-Programmsystems⁸⁾.

1,3,5,7-Tetrakis(dimethylamino)-1,3,5,7-tetraazonia-2λ³,4λ³,6λ³,8λ³-tetrastannatapentacyclo-[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]octan (5): Zu einer Lösung von 3.18 g (10 mmol) **1**²⁾ in 5 ml Benzol werden unter Rühren 0.60 g (10 mmol) *N,N*-Dimethylhydrazin getropft. Die Lösung färbt sich orange, und nach kurzer Zeit kristallisieren 1.68 g (2.38 mmol, 90%) rote Nadeln von **5**. Aus der überstehenden Lösung können durch Destillation 2.0 g (10 mmol) **2** (40 °C/5 Torr) erhalten werden. – ¹H-NMR- und Kristalldaten in Tab. 1.

C₈H₂₄N₈Sn₄ (707.1) Ber. Sn 67.14 Gef. Sn 64.7 Molmasse 703.6 (kryoskop. in Benzol)

1,3,5,7-Tetraisopropyl-1,3,5,7-tetraazonia-2λ³,4λ³,6λ³,8λ³-tetrastannatapentacyclo[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]octan (6): Eine Lösung von 3.18 g (10 mmol) **1**²⁾ und 0.65 g (11 mmol) Isopropylamin in 10 ml Benzol wird 15 min auf 75 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung kristallisiert hellgelbes **6**, dessen Menge durch Abkondensieren des Lösungsmittels und des Silazans **2** erhöht werden kann. Nach Umkristallisation aus Benzol erhält man 1.58 g (2.25 mmol, 90%) nadelförmiges **6**. – ¹H-NMR- und Kristalldaten in Tab. 1.

C₁₂H₂₈N₄Sn₄ (703.1) Ber. C 20.50 H 4.01 N 7.97 Sn 67.52
Gef. C 21.39 H 4.18 N 7.61 Sn 67.05
Molmasse 704.5 (kryoskop. in Benzol)

Thermolyse von 5: In einer evakuierten Glasampulle werden 0.199 g (0.28 mmol) **5** kurzzeitig auf 240 °C erhitzt. Die Kristalle detonieren, wobei sich die Glaswandungen der Ampulle mit einem Zinn-Spiegel beschlagen. Die Ampulle wird in ein Bad mit flüssigem Stickstoff gestellt und nach Ankopplung an das Massenspektrometer geöffnet. Das Massenspektrum zeigt die Molekülmassen und Bruchstücke von CH₄ und N₂ (Vergleich mit authentischen Spektren¹⁴⁾). Bei Raumtemperatur erhält man dann eine Überlagerung der Spektren von Ethan und HN(CH₃)₂¹⁴⁾. Das bei der Reaktion entstandene Zinn wird von der Glaswand der Ampulle abgekratzt und röntgenographisch über Guinier-Aufnahmen als β-Sn charakterisiert¹⁵⁾.

Reaktion von 5 mit O₂: In eine dickwandige 40 cm³ fassende Glasampulle, die 0.30 mmol **5** enthält, läßt man über einen Zweivegehahn kurzzeitig etwas Luft zuströmen. Wie im Versuch zuvor explodiert **5** (Vorsicht! keinesfalls zuviel **5** verwenden!). Im Unterschied zur reinen Thermolyse besteht das feste Reaktionsprodukt außer aus β-Sn auch zu etwa 10% Gewicht aus tetragonal kristallisierendem SnO, wie über Guiniertechniken nachgewiesen werden kann¹⁶⁾.

1) XII. Mittel.: M. Veith, H. Lange, K. Bräuer und R. Bachmann, J. Organomet. Chem. **216**, 377 (1981).

2) M. Veith, Angew. Chem. **87**, 287 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 263 (1975).

3) M. Veith, M.-L. Sommer und D. Jäger, Chem. Ber. **112**, 2581 (1979).

4) M. Veith, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 20 (1980).

5) M. Veith und O. Recktenwald, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 144 (1981).

6) M. Veith, M. Grosser und O. Recktenwald, J. Organomet. Chem. **216**, 27 (1981).

7) A. I. Kitaigorodsky, Molecular Crystals and Molecules, Academic Press, New York 1973.

- 8) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50136, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9) G. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, Version SHELX 76.
- 10) J. E. Huheey, Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, S. 184, Harper & Row, New York 1972.
- 11) M. Veith, Acta Crystallogr., Sect. B 31, 678 (1975).
- 12) A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 4. Ed., S. 103 u. 1013, Clarendon Press, Oxford 1975.
- 13) M. Veith, Z. Naturforsch., Teil B 33, 7 (1978).
- 14) E. Stenhagen, S. Abrahamson und F. W. McLafferty, Atlas of Mass Spectral Data, Interscience Publishers, New York 1969.
- 15) ASTM Powder Diffraction File, Inorganic Volume, Set 4 – 673, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1967.
- 16) ASTM Powder Diffraction File, Set 13 – 111, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1967.
- 17) W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. 12, 609 (1959).
- 18) Durch die Gleitspiegeloperation entsteht aus dem Bezugs-Molekül (ungestrichene Atome) ein Spiegelbild (gestrichene Atome). Diese Moleküle sind nur kristallographisch Enantiomere, nicht aber im freien Zustand, da im Molekül 5 (vgl. Diskussion) eine Pseudospiegelebene verläuft.

[373/81]