

Cyclische Diazastannylene. VII [1]

Zur Reaktion eines Diazastannylenes mit Sauerstoff: die Kristall- und Molekülstruktur eines neuen Polycyclus

Von M. VEITH und O. RECKTENWALD

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie¹⁾

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht. Bei der Umsetzung des Stannylenes $\text{me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{Sn}$ mit Sauerstoff entsteht als Reaktionsprodukt $\text{Sn}_6\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_8\text{C}_{40}\text{H}_{96}$, welches in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit $Z = 1$ kristallisiert ($a = 1360,8(5)$, $b = 1362,3(5)$, $c = 1086,9(4)$ pm, $\alpha = 108,0(1)$, $\beta = 94,9(1)$, $\gamma = 118,3(1)^\circ$). Nach Röntgenstrukturanalyse (3991 Reflexe, $R = 0,056$) kann diese Verbindung als ein Säure-Base-Addukt aus zwei sechsatomigen Käfigeinheiten $\text{me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{Sn}_2\text{O}$ und einer Dispiroeinheit $\text{me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{SnO}_2\text{Sn}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{Sime}_2$ beschrieben werden. Das „Makromolekül“ enthält gleichzeitig zwei vierwertige Zinnatome (fünffach koordiniert) und vier zweiwertige Zinnatome (dreifach bzw. vierfach koordiniert). Das Molekülgerüst baut sich ausschließlich aus ecken- bzw. kantenverknüpften Vierringen auf. Sn—O-Abstände liegen zwischen 204 und 224 pm, Sn—N-Abstände zwischen 206 und 290 pm. Alternativ kann das Molekül auch als Fragment einer Festkörperstruktur verstanden werden, das von organischen Gruppen eingehüllt wird.

Cyclic Diazastannylenes. VII. Reaction of a Diazastannylene with Oxygen: Crystal and Molecular Structure of a New Polycyclic Compound

Abstract. The stannylene $\text{me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{Sn}$ and oxygen react to yield $\text{Sn}_6\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_8\text{C}_{40}\text{H}_{96}$, which crystallizes in the triclinic space-group $\text{P}\bar{1}$ with $Z = 1$ ($a = 1360.8(5)$, $b = 1362.3(5)$, $c = 1086.9(4)$ pm, $\alpha = 108.0(1)$, $\beta = 94.9(1)$, $\gamma = 118.3(1)^\circ$). A three dimensional X-ray structure analysis (3991 reflexions, $R = 0.056$) reveals that this compound is an acid-base-adduct formed between two six-atom cages $\text{me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{Sn}_2\text{O}$ and one dispiro unit $\text{me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{SnO}_2\text{Sn}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{Sime}_2$. This "macromolecule" simultaneously contains two tetravalent tin atoms (coordination number 5) and four divalent tin atoms (coordination number 3 and 4 respectively). It can be visualized to be built exclusively from four-membered rings sharing edges or sides. Sn—O distances range from 204–224 pm and Sn—N distances from 206–290 pm. An alternative description of the molecule would be that of a fragment from a three-dimensional solid structure wrapped up by organic groups.

Einleitung

Setzt man das monomere cyclische Stannylene $\text{me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{Sn}$ (hier wie auch im folgenden steht me für CH_3 und ^tbu für $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) in organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, Benzol oder Pentan mit elementarem Sauerstoff um, so

¹⁾ Siehe neue Anschrift der Autoren.

tritt eine lebhaft exotherme Reaktion ein:

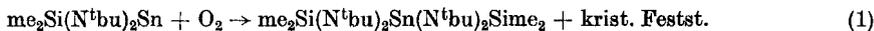


Tabelle 1 Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $\text{Sn}_6\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_8\text{C}_{40}\text{H}_{96}$

$\text{Sn}_6\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_8\text{C}_{40}\text{H}_{96}$, Molmasse 1576,4, Raumgruppe $\bar{P}1$

$a = 1360,8(5)$ pm, $b = 1362,3(5)$ pm, $c = 1086,9(4)$ pm,

$\alpha = 108,0(1)^\circ$, $\beta = 94,9(1)^\circ$, $\gamma = 118,3(1)^\circ$, $V = 1620,4 \cdot 10^6$ pm³, $z = 1$

$D_x = 1,62$ g/cm³; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 24,0$ cm⁻¹.

Vierkreisdiffraktometer (Picker), MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, LP-Korrektur

Kristall: $0,44 \cdot 0,16 \cdot 0,03$ mm³

R-Wert: 0,056 für beobachtete Reflexe; 3991 Reflexe, davon 817 als „nicht beobachtet“ eingestuft

Gewichtsschema: Verfeinerung von $\Sigma(|F_o| - |F_c|)^2/\sigma^2$, wobei $\sigma^2 = 1/x \cdot y$;

für $\sin \Theta > 0,37$: $x = 1$; für $\sin \Theta < 0,37$: $x = \sin \Theta/0,37$;

für $F_o < 28,0$: $y = 1$; für $F_o \geq 28,0$: $y = 28,0/F_o$;

für $F_o = 3 F_c$: $1/\sigma^2 = 10^{-10}$.

Tabelle 2 Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von $\text{Sn}_6\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_8\text{C}_{40}\text{H}_{96}$. Die angeführten B-Werte (in 10^4 pm²) des Temperaturfaktors der Form $\exp(-B \sin^2 \Theta/\lambda^2)$ wurden nach HAMILTON [5] aus den u_{ij} -Werten von Tab.3 berechnet. Die Standardabweichungen in Klammern sind den letzten Ziffern der Funktionswerte zuzuordnen. Die hohen B-Werte von C(11–13), C(31–33) und C(41–43) sind auf Lageunordnungen der tert.-Butylgruppen zurückzuführen

	X	Y	Z	B
SN(1)	0,04864(6)	0,13839(6)	0,10352(7)	3,14(2)
SN(2)	0,23912(7)	0,04804(7)	0,11689(9)	4,35(4)
SN(3)	0,35400(8)	0,31942(7)	0,34406(9)	4,63(3)
SI(1)	0,0086(3)	0,3313(3)	0,1607(4)	4,8(1)
SI(2)	0,4987(3)	0,2149(4)	0,2951(4)	5,1(1)
O(1)	0,0998(7)	0,0305(6)	-0,0293(8)	3,6(2)
O(2)	0,1893(7)	0,1653(7)	0,2265(8)	4,1(2)
N(1)	0,004(1)	0,2414(9)	0,224(1)	4,5(3)
N(2)	0,0396(9)	0,2536(8)	0,024(1)	4,7(3)
N(3)	0,397(1)	0,198(1)	0,387(1)	4,8(4)
N(4)	0,416(1)	0,2348(9)	0,179(1)	4,5(3)
C(5)	-0,131(2)	0,326(2)	0,118(2)	8 (1)
C(6)	0,127(2)	0,497(1)	0,254(2)	8 (1)
C(7)	0,649(2)	0,349(2)	0,386(2)	7,8(5)
C(8)	0,514(2)	0,079(2)	0,219(2)	9 (1)
C(1)	-0,025(1)	0,235(1)	0,366(2)	5,0(4)
C(11)	0,054(7)	0,348(3)	0,480(3)	25 (4)
C(12)	-0,143(5)	0,205(8)	0,362(7)	26 (4)
C(13)	-0,017(4)	0,138(4)	0,393(3)	13 (2)
C(2)	0,058(1)	0,274(1)	-0,100(2)	5,5(5)
C(21)	0,050(2)	0,164(2)	-0,204(2)	6,5(3)
C(22)	0,174(2)	0,391(2)	-0,067(3)	8,9(8)
C(23)	-0,037(2)	0,291(2)	-0,158(2)	8,1(9)
C(3)	0,390(2)	0,172(2)	0,509(2)	7,6(8)
C(31)	0,504(4)	0,263(5)	0,619(4)	22 (2)
C(32)	0,285(4)	0,169(5)	0,548(4)	14 (2)
C(33)	0,374(5)	0,045(4)	0,474(4)	15 (2)
C(4)	0,459(1)	0,283(2)	0,076 (2)	6,2(6)
C(41)	0,539(4)	0,421(3)	0,142(3)	15 (2)
C(42)	0,524(4)	0,232(4)	0,004(4)	13 (2)
C(43)	0,357(2)	0,262(4)	-0,016(4)	13 (2)

Neben einer Spiroverbindung, in welcher dem Zinnatom die Oxydationsstufe +IV zukommt (in der Ausgangssubstanz liegt das Zinnatom in der Oxydationsstufe +II vor), entsteht ein kristalliner Feststoff, dessen Charakterisierung mit den üblichen spektroskopischen und analytischen Methoden nicht gelang [2]. Es war zu erwarten, daß diese Verbindung den eingesetzten Reaktionspartner Sauerstoff, welcher in der Spiroverbindung nicht auftritt, enthalten sollte. Zur vollständigen analytischen und strukturellen Aufklärung der unbekanntensubstanz entschlossen wir uns, eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall durchzuführen. Die Ergebnisse derselben sind im folgenden zusammengestellt.

Experimentelles und Strukturbestimmung

Zur Darstellung der Einkristalle wurde nach [2] verfahren. Die Kristalldaten und einige experimentelle Größen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Zur Lösung der Struktur von $\text{Sn}_6\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_8\text{C}_{10}\text{H}_{96}$ wurde die Schweratommethode sowie die Bildsuchfunktion nach BÜRGER [3] herangezogen. Die Lagen der leichteren Atome O, N und C konnten aus einer Differenz-Fourier-Synthese bestimmt werden, während diejenigen der Wasserstoffatome nicht erhalten werden konnten. Letztere blieben bei der Strukturanalyse daher unberücksichtigt. Die Kohlenstoffatome einiger tert.-Butylgruppen zeigen eine Unordnung um die N-C-Achse. In Tab. 2 und 3 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt. Ein Vergleich der experimentell bestimmten Strukturformfaktoren F_0 mit den berechneten Werten F_c kann bei den Verfassern angefordert werden. Den F_c -Werten liegen die Daten der Tab. 2 und 3 zugrunde sowie die Atomformfaktoren der neutralen Atome Sn, Si, O, N und C nach CROMER und WABER [4]. Durch die plättchenförmige Gestalt des Einkristalls sind die Röntgendaten der Schichten $h0l$ und $h\pm 1l$ stark absorptionsverfälscht, so daß diese bei der Strukturbestimmung unberücksichtigt blieben.

Tabelle 3 Die 10^3 fachen u_{ij} -Werte des Temperaturfaktors $\exp[-2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + 2u_{12}hka^*b^* + 2u_{13}hla^*c^* + 2u_{23}kib^*c^*)]$ für die in Tab. 2 aufgeführten Atome. Die Werte für die mit großem B-Wert behafteten C-Atome sind wegen ihrer großen Standardabweichung weggelassen (vgl. Tab. 2)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
SN(1)	44,7(4)	33,3(4)	41,6(4)	23,0(3)	4,8(3)	13,3(3)
SN(2)	50,5(5)	43,7(5)	67,8(6)	23,1(4)	4,1(4)	16,0(4)
SN(3)	55,5(6)	50,1(5)	56,3(6)	29,1(4)	3,1(4)	5,9(4)
SI(1)	73 (2)	46 (2)	67 (2)	42 (2)	2 (2)	14 (2)
SI(2)	51 (2)	67 (2)	66 (2)	35 (2)	-1 (2)	12 (2)
O(1)	48 (4)	38 (3)	51 (4)	26 (3)	9 (3)	12 (3)
O(2)	46 (4)	56 (4)	56 (5)	33 (4)	8 (4)	16 (4)
N(1)	75 (7)	60 (6)	44 (5)	49 (6)	11 (5)	10 (4)
N(2)	67 (7)	30 (4)	71 (7)	24 (4)	-10 (5)	16 (4)
N(3)	58 (6)	90 (7)	55 (6)	48 (6)	24 (5)	34 (6)
N(4)	60 (6)	56 (5)	55 (6)	33 (5)	11 (5)	19 (5)
C(5)	95(12)	106(12)	122(15)	81(11)	19(11)	51(11)
C(6)	131(17)	48 (8)	104(14)	42 (9)	1(12)	11 (8)
C(7)	58(10)	97(11)	95(14)	34 (9)	-9 (9)	4(10)
C(8)	113(15)	100(13)	119(16)	79(13)	-4(12)	21(11)
C(1)	73 (9)	60 (7)	62 (9)	41 (7)	28 (7)	20 (6)
C(2)	83(10)	59 (7)	81(10)	38 (7)	14 (8)	46 (7)
C(21)	110(13)	100(11)	68(10)	69(11)	36 (9)	45 (9)
C(22)	101(15)	102(13)	141(20)	36(12)	53(14)	81(14)
C(23)	149(19)	169(20)	99(13)	132(18)	69(13)	95(14)
C(3)	94(14)	133(15)	66(11)	56(12)	7(10)	55(11)
C(4)	62 (9)	90(10)	88(12)	34 (8)	25 (8)	51 (9)

Diskussion

Die Molekülstruktur von $\text{Sn}_6\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_8\text{C}_{40}\text{H}_{96}$

In Abb. 1 ist als Ergebnis der Strukturbestimmung das Molekül $\text{Sn}_6\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_8\text{C}_{40}\text{H}_{96}$ dargestellt, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit auf das Auszeichnen der tert.-Butylgruppen verzichtet wurde. Die auf den ersten Blick komplex erscheinende Struktur läßt sich aus verschiedenen Blickwinkeln betrachten. Für die Molekülchemie erscheint es besonders naheliegend, dieses „Makromolekül“ in kleinere, chemisch sinnvolle Einheiten zu zerlegen, um dadurch zu einem besseren Verständnis der Zusammensetzung zu gelangen.

In Abb. 2 ist eine mögliche Zerteilung anschaulich dargestellt; man erhält dabei drei Molekülteile: die auf Grund des Inversionszentrums im Schwerpunkt des „Makromoleküls“ identischen Käfige **I a** und **I b** sowie die Dispiroverbindung **II**. Die beiden Verbindungen **I** und **II** sind unabhängig voneinander denkbar, und es verwundert daher nicht, daß sie als isolierte Struktureinheiten auch in anderen Molekülen auftreten. So entsteht der Käfig **I** als SnCl_2 -Addukt bei der Hydrolyse von $\text{me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{Sn}$ in Gegenwart von SnCl_2 [6], und eine zur Verbindung **II** „homologe“ Dispiroverbindung kann bei der Umsetzung von $\text{me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{Sn}$ mit Schwefel gewonnen werden, wobei die Positionen der Atome O(1) und O(1') jeweils von Schwefelatomen besetzt werden [2].

Im Unterschied zu der zuletzt angesprochenen Reaktion von Schwefel mit $\text{me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{Sn}$, bei der nur die dem Molekül **II** entsprechende Dispiroverbindung auftritt, existieren bei der Reaktion des Stannylens mit dem homologen Sauerstoff offenbar mehrere Reaktionswege. Die Bildung der Käfigeinheit **I**, die das

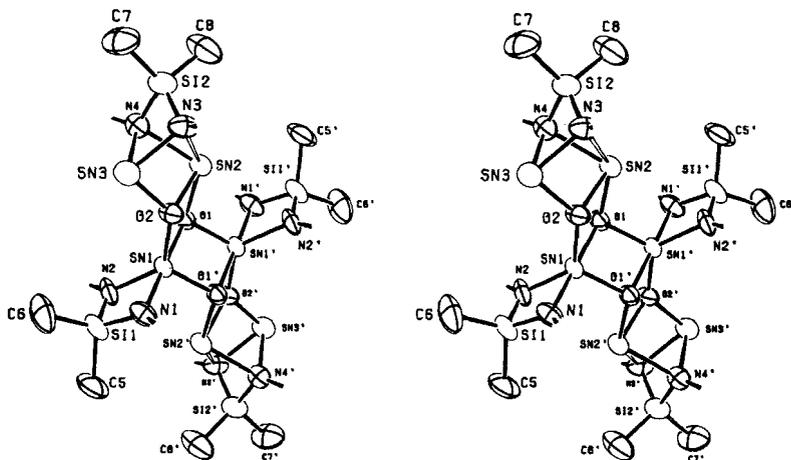


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Sn}_6\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_8\text{C}_{40}\text{H}_{96}$. Die Blickrichtung verläuft senkrecht zu (001). Die tert.-Butylgruppen sind aus Gründen der besseren Anschaulichkeit weggelassen. Die gestrichelten Atome entstehen aus den ungestrichelten durch Inversion ($-x, -y, -z$)

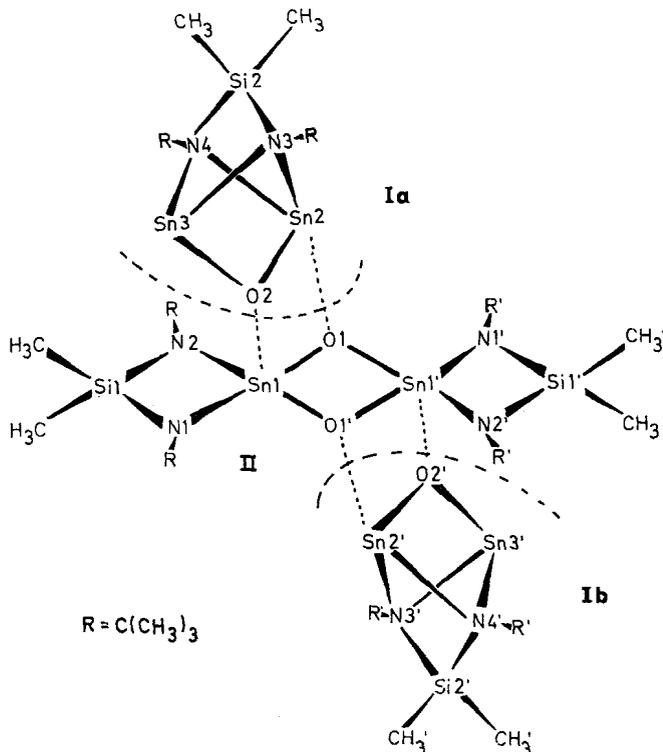
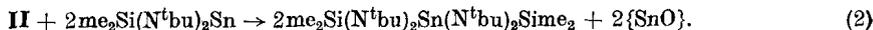


Abb. 2 Schematische Darstellung des in Abb. 1 wiedergegebenen Moleküls unter besonderer Beachtung einzelner Molekülteile (siehe Text)

intermediäre Auftreten des instabilen Teilchens $\{\text{SnO}\}$ nahelegt (vgl. [1, 6]), zeigt, daß neben der reinen Oxydation, die zu einer Verbindung **II** führen sollte, noch Substitutionsreaktionen ablaufen.

Eine der denkbaren Substitutionsreaktionen ist in Gl. (2) wiedergegeben:



III

Dieser Reaktionsablauf würde sehr einfach das immer beobachtete Auftreten der sehr stabilen Spiroverbindung **III** [7] erklären (vgl. auch Einleitung) und den experimentellen Voraussetzungen insofern Rechnung tragen, als die Umsetzung von $\text{me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{Sn}$ mit Sauerstoff im Überschuß des Stannylens abläuft. Sie entspräche im übrigen der analogen Reaktion der Dispiroverbindung $\text{me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{SnS}_2\text{Sn}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{Sime}_2$ mit $\text{me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{Sn}$ bei höheren Temperaturen (siehe [2]). Das instabile Teilchen $\{\text{SnO}\}$ könnte dann entsprechend [1, 6] von einem weiteren $\text{me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{Sn}$ unter Bildung des Käfigs **I** abgefangen werden. Wie wir bereits früher fanden [6], wirkt der Käfig **I** über das Sauerstoffatom als starke Base. Im Falle der Reaktion von Sauerstoff mit dem cyclischen Stannylen liegen zu einem bestimmten Zeitpunkt offenbar die Moleküle **I** und **II** nebeneinander vor. Das

Zinnatom Sn(1) fungiert nun gegenüber dem Sauerstoff O(2) als Akzeptoratom. Durch die sterischen Besonderheiten der beiden Molekülteile I und II kommt bei dieser Adduktbildung aber auch das Sauerstoffatom O(1) dem Zinnatom Sn(2) sehr nahe, was schließlich zu einer Rückbindung O(1) → Sn(2) führt.

Das gesamte Molekül $\text{Sn}_6\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_8\text{C}_{40}\text{H}_{96}$ läßt sich also als ein doppeltes Addukt beschreiben, bestehend aus einem Teil Dispiroverbindung II und zwei gleichen Käfigeinheiten I.

Die in Tab. 4 zusammengestellten Bindungslängen und -winkel im Molekül lassen sich auf dieser Basis einfach interpretieren. Vergleicht man im vorliegenden Molekül die Käfigeinheit I mit der im Addukt $\text{me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{Sn}_2\text{O} \cdot \text{SnCl}_2$ [6], so fallen zuallererst die unterschiedlichen Sn—N-Bindungsabstände auf. Während man im unverzerrten Käfig vier gleiche Sn—N-Abstände von 231,7 pm findet (entsprechend einer fast idealen mm-Symmetrie) [6], unterscheiden sich im Käfig Ia die Sn—N-Abstände stark voneinander. Die Ursache der Störung geht auf die bereits diskutierte Bindung O(1)—Sn(2) zurück, die als direkte Wirkung ein Aufweiten der Sn(3)—N(3)-Bindung auf 290 pm bedingt (vgl. die schwach ausgezo-

Tabelle 4 Eine Auswahl der wichtigsten Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) in $\text{Sn}_6\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_8\text{C}_{40}\text{H}_{96}$. Die Standardabweichungen berücksichtigen außer der Ungenauigkeit der Lageparameter auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten

SN(1)—O(1)	213,5(9)	O(1)—SN(1)—O(2)	76,8(4)	N(4)—SI(2)—C(7)	115(1)
SN(1)—O(2)	204(1)	O(1)—SN(1)—N(1)	175,8(5)	N(4)—SI(2)—C(8)	114,7(9)
SN(1)—N(1)	207(1)	O(1)—SN(1)—N(2)	108,6(4)	C(7)—SI(2)—C(8)	107(1)
SN(1)—N(2)	206(1)	O(1)—SN(1)—O(1)'	78,1(3)		
SN(1)—O(1)'	204,7(6)	O(2)—SN(1)—N(1)	99,4(4)	SN(1)—O(1)—SN(2)	100,7(3)
		O(2)—SN(1)—N(2)	128,3(4)	SN(1)—O(1)—SN(1)'	101,9(4)
SN(2)—O(1)	224(1)	O(2)—SN(1)—O(1)'	117,9(4)	SN(2)—O(1)—SN(1)'	112,8(4)
SN(2)—O(2)	211(1)	N(1)—SN(1)—N(2)	75,2(5)		
SN(2)—N(3)	290(1)	N(1)—SN(1)—O(1)'	102,2(4)	SN(1)—O(2)—SN(2)	108,4(3)
SN(2)—N(4)	236(1)	N(2)—SN(1)—O(1)'	113,5(4)	SN(1)—O(2)—SN(3)	134,3(5)
				SN(2)—O(2)—SN(3)	100,0(4)
SN(3)—O(2)	210,9(7)	O(1)—SN(2)—O(2)	73,3(3)		
SN(3)—N(3)	216(2)	O(1)—SN(2)—N(4)	111,7(4)	SN(1)—N(1)—SI(1)	96,0(6)
SN(3)—N(4)	227(1)	O(1)—SN(2)—N(3)	142,6(4)	SN(1)—N(1)—C(1)	131(1)
		O(2)—SN(2)—N(3)	70,2(4)	SI(1)—N(1)—C(1)	133(1)
SI(1)—N(1)	172(2)	O(2)—SN(2)—N(4)	81,2(4)		
SI(1)—N(2)	175(1)	N(3)—SN(2)—N(4)	54,8(4)	SN(1)—N(2)—SI(1)	95,5(6)
SI(1)—C(5)	188(3)			SN(1)—N(2)—C(2)	135(1)
SI(1)—C(6)	190(1)	O(2)—SN(3)—N(3)	87,6(4)	SI(1)—N(2)—C(2)	130(1)
		O(2)—SN(3)—N(4)	83,3(4)		
SI(2)—N(3)	174(1)	N(3)—SN(3)—N(4)	67,7(5)	SN(2)—N(3)—SN(3)	78(1)
SI(2)—N(4)	179(2)			SN(2)—N(3)—SI(2)	81(1)
SI(2)—C(7)	187(2)	N(1)—SI(1)—N(2)	93,2(7)	SN(2)—N(3)—C(3)	129(1)
SI(2)—C(8)	189(3)	N(1)—SI(1)—C(5)	114,4(9)	SN(3)—N(3)—SI(2)	97(1)
		N(1)—SI(1)—C(6)	113,8(9)	SN(3)—N(3)—C(3)	125(1)
		N(2)—SI(1)—C(5)	115,0(8)	SI(2)—N(3)—C(3)	130(1)
		N(2)—SI(1)—C(6)	113,7(9)		
N(1)—C(1)	143(2)	C(5)—SI(1)—C(6)	107(1)	SN(2)—N(4)—SN(3)	88,3(4)
N(2)—C(2)	147(2)			SN(2)—N(4)—SI(2)	97,7(6)
N(3)—C(3)	148(3)	N(3)—SI(2)—N(4)	88,8(7)	SN(2)—N(4)—C(4)	120,9(7)
N(4)—C(4)	150(3)	N(3)—SI(2)—C(7)	115,7(8)	SN(3)—N(4)—SI(2)	91,4(5)
		N(3)—SI(2)—C(8)	116(1)	SN(3)—N(4)—C(4)	125(1)
				SI(2)—N(4)—C(4)	125(1)
Mittelwerte:					
N(3)—C(3)—C(31.32.33)	108,7	N(4)—C(4)—C(41.42.43)	109,9		
N(1)—C(1)—C(11.12.13)	111,8	N(2)—C(2)—C(21.22.23)	109,6		

gene Bindung in Abb. 1). Der Gewinn an Elektronendichte am Stickstoffatom N(3) spiegelt sich auch in den kurzen Bindungen Sn(3)—N(3) mit 216 pm und Si(2)—N(3) mit 174 pm sowie in der nahezu planaren Umgebung um N(3) (Winkelsumme: 355°) wider. Die beobachteten Abstände reichen beinahe an diejenigen im monomeren $\text{me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{bu})_2\text{Sn}$ (Sn—N: 209, Si—N: 171 pm [8]) heran, in dem der sp^2 -hybridisierte Stickstoff nur dreifach koordiniert ist. Die Abstände vom Stickstoffatom N(4) zu den Zinnatomen bzw. zum Siliciumatom sind andererseits im erwarteten Bereich. Wie im SnCl_2 -Addukt der Käfigeinheit I [6] sind auch im hier vorliegenden Fall Sauerstoff-Zinn-Abstände innerhalb des Käfigs länger als der externe O(2)—Sn(1)-Abstand, wobei hier sicher auch die verschiedenen Wertigkeiten der Zinnatome eine Rolle spielen.

Die oben angesprochenen Wertigkeiten lassen sich im übrigen ganz einfach auch strukturell aus den Koordinationspolyedern der Zinnatome bestimmen. In Abb. 3 sind die drei verschiedenen Zinnatome und ihre nächste Nachbarschaft nochmals gesondertherausgezeichnet. Während das vierwertige Zinn Sn(1) fast ideal im Zentrum einer trigonalen Bipyramide liegt, sind die zweiwertigen Zinnatome Sn(2) und Sn(3) jeweils in der Spitze pyramidalen Koordinationsfiguren zu finden! Offensichtlich spielt bei letzteren Figuren die stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares am Zinn eine entscheidende Rolle [9]. Das Atom Sn(3) besitzt eine dreifache Koordination, während Sn(2) eine (3+1)-Koordination zukommt (vgl. auch Tab. 4). In beiden Fällen erreichen die Zinnatome durch Basenaddition mindestens eine 8-Elektronenkonfiguration. Das vierwertige Zinnatom Sn(1) erlangt durch Basenaddition (O(2)) eine 10-Elektronenkonfiguration, die bei Verbindungen des vierwertigen Zinns immer dann auftreten, wenn die sterischen Voraussetzungen hierzu gegeben sind [10, 11]. Die fast lineare O(1)—Sn(1)—N(1)-Achse (vgl. Tab. 4) ist um etwa 13° aus der idealen Senkrechten zur trigonalen Basisfläche geneigt, ein Effekt, der sich durch den „chelatisierenden“ Diazasilaliganden erklären läßt.

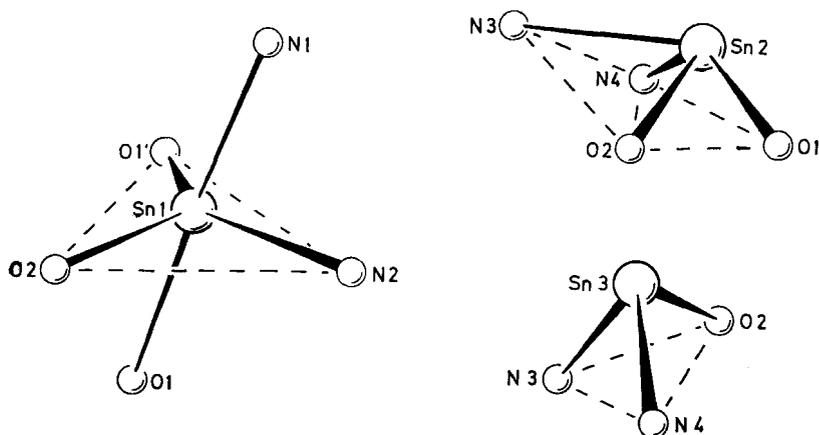


Abb. 3 Koordinationspolyeder der Zinnatome

Generell ist die Koordinationszahl der Atome Sn(1), Sn(2) und Sn(3) immer größer als die jeweilige Oxydationszahl. Alle Zinnatome wirken gegenüber den Lewis-Basen Stickstoff bzw. Sauerstoff als Lewis-Säuren. Der unterschiedliche Verknüpfungsgrad der Zinnatome kommt übrigens auch in den isotropen B-Werten (vgl. Tab. 1) zum Ausdruck.

Die oben diskutierten Koordinationspolyeder erklären auf einfache Weise unterschiedliche Bindungsabstände. Betrachtet man z. B. die Bindungen ausgehend vom Atom Sn(1), so lassen sich diese erwartungsgemäß in kurze äquatoriale (Sn(1)—O(2), Sn(1)—O(1'), Sn(1)—N(2)) und längere axiale Bindungslängen (Sn(1)—O(1), Sn(1)—N(1)) einteilen. Ähnliche Überlegungen können für die Sauerstoffatome geführt werden. Während für das dreifach koordinierte O(1) eine Winkelsumme von $315,4^\circ$ errechnet wird, liegt beim ebenfalls dreifach koordinierten O(2) die Winkelsumme bei $342,7^\circ$, also genau zwischen der planaren (sp^2 , 360°) und der pyramidalen (sp^3 , 327°) Anordnung. Erwartungsgemäß sind im Mittel die Abstände von O(1) zu den benachbarten Zinnatomen mit 214,1 pm länger, entsprechend einem kleineren s-Anteil in der Bindung, als bei O(2) mit 209,6 pm. Molekülteile wie die Gruppe Sn(1)—N(2)—Si(1)—N(1) und angrenzende Bindungen sind fast deckungsgleich mit demselben Molekülteil in der Spiroverbindung $me_2Si(N^tbu)_2Sn(N^tbu)_2Sime_2$ (vgl. [7]).

Die Packung des Moleküls $Sn_6Si_4O_4N_8C_{40}H_{96}$ im Kristall und eine weitere Beschreibungs-möglichkeit der Gesamtstruktur

Schaut man in Richtung [111] auf mehrere angrenzende Elementarzellen von $Sn_6Si_4O_4N_8C_{40}H_{96}$, so kann man unschwer eine hexagonal dichtest gepackte Schicht von Molekülen ausmachen. Die Berechtigung, die hier vorliegende Substanz als Molekül zu bezeichnen, ergibt sich beim Studium der interatomaren Abstände. Zwischen zwei Moleküleinheiten $Sn_6Si_4O_4N_8C_{40}H_{96}$ gehen die nächsten Abstände ausschließlich auf Kontakte zwischen Methylgruppen zurück (kürzester C—C-Abstand: 386 pm), so daß insgesamt der Kristall durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten wird. Der Molekülteil $Sn_6Si_4O_4N_8$ ist somit fast ideal von organischen Resten nach außen abgeschirmt. Der innere Teil des Moleküls wird andererseits ausschließlich von Heteroatomen aufgebaut, die in ihrem Verknüpfungsgrad auffällig an Festkörperstrukturen erinnern. Bei Abstraktion der Struktur erkennt man, daß das Gerüst des „Makromoleküls“ nur aus kanten- und eckenverknüpften Vierringen besteht. Vernachlässigt man bei Betrachtung der Abb. 1 die schwach ausgezogene Bindungslinie Sn(2)—N(3), so kommt man zu 7 kantenverknüpften Vierringen, welche eine Treppenstruktur aufbauen, die im Bild von oben nach unten verläuft. In Höhe der Atome Sn(1) und Sn(1') sind senkrecht hierzu nochmals zwei Vierringe, nun aber eckenverknüpft, angesetzt. Die hier beobachtete „Treppenstruktur“ scheint für molekulare Sauerstoff- bzw. Stickstoffverbindungen des zweiwertigen Zinns besonders günstig zu sein und wurde von uns schon beim dimeren $[me_2Si(N^tbu)_2Sn]_2$ ausschnittsweise gefunden [8]. Ähnliche „Treppenstrukturen“ sind bei chemisch völlig andersartigen

Zinn(IV)-Verbindungen ebenfalls beschrieben worden [12]. Auch auf die strukturelle Ähnlichkeit der hier vorliegenden Verbindung mit polymeren komplexen Salzen des Kupfers, die man als typische Festkörperstrukturen charakterisieren könnte, sei hingewiesen [13]. In diesem Zusammenhang läßt sich die Struktur des $\text{Sn}_6\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_8\text{C}_{40}\text{H}_{96}$ als Fragment eines Festkörpers verstehen, wobei die freien Valenzen von organischen Gruppen abgesättigt werden.

Sämtliche Berechnungen wurden an der Anlage UNIVAC 1108 des Rechenzentrums der Universität Karlsruhe (TH) unter Verwendung der folgenden Programme durchgeführt: X-Ray-System, Version 1976 [14] und ORTEP-II [15].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

- [1] VI. Mitteilung: M. VEITH, M. L. SOMMER u. D. JÄGER, Chem. Ber. **112**, 2581 (1979).
- [2] M. VEITH, O. RECKTENWALD u. E. HUMPFER, Z. Naturforsch. **B 33**, 14 (1978).
- [3] M. J. BUERGER, Kristallographie, Kap. 13, Verlag De Gruyter, Berlin 1977.
- [4] D. T. CROMER u. J. T. WABER, International Tables for X-ray Crystallography, Bd. IV, Tabelle 2.2.A, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [5] W. C. HAMILTON, Acta Crystallogr. **12**, 609 (1959).
- [6] M. VEITH, Chem. Ber. **111**, 2536 (1978).
- [7] M. VEITH, Z. anorg. allg. Chem. **446**, 227 (1978).
- [8] M. VEITH, Z. Naturforsch. **B 33**, 7 (1978).
- [9] J. D. DONALDSON, Progr. Inorg. Chem. **8**, 287 (1967).
- [10] R. HULME, J. Chem. Soc. **1963**, 1524.
- [11] N. NARDELLI, C. PELIZZI u. G. PELIZZI, J. Organomet. Chem. **112**, 263 (1976).
- [12] R. OKAWARA u. M. WADA, Advan. Organomet. Chem. **5**, 137 (1967).
- [13] A. F. WELLS, Structural Inorganic Chemistry, S. 882—883, Clarendon Press, Oxford 1975.
- [14] J. M. STEWART, F. A. KUNDELL u. J. C. BALDERIN, The X-Ray System, Report TR-192, Computer Science Center, University of Maryland, USA, Version 1976.
- [15] C. K. JOHNSON, ORTEP-II, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794 (2nd Version) (1971).

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1979.

Anshr. d. Verf.: Prof. Dr. M. VEITH und Dipl.-Chem. O. RECKTENWALD, Inst. f. Anorg. Chem. d. TU, Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig



Chefredakteur: Professor Dr. Dr. h. c. Günther Rienäcker, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5

Anzeigen Inland: DEWAG LEIPZIG, 705 Leipzig, Oststraße 105, Ruf 7974303. Ausland: Interwerbung GmbH., — Gesellschaft für Werbung und Auslandsmessen der DDR, DDR-1157 Berlin-Karlshorst, Hermann-Duncker-Str. 89, Ruf 5090981

Für die Anzeigenpreise gelten die Festlegungen gemäß Preiskatalog Nr. 286/1 vom 1. 7. 1975 Verlag Johann Ambrosius Barth, DDR-701 Leipzig, Salomonstraße 18b, Ruf 295245. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1388 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR Satz und Druck: VEB Druckhaus Köthen, DDR-437 Köthen

Printed in the German Democratic Republic

AN (EDV) 75410