

Cyclische Diazastannylene, XVIII [1]

Zur Frage der Bindungsbeschreibung in Polyedern des Typs $\text{Sn}_4\text{X}_3\text{Y}$: Die Kristall- und Molekülstrukturen von $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$ und $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{O}$

Cyclic Diazastannylenes, XVIII [1]

Bonding Description in Polyhedra of the $\text{Sn}_4\text{X}_3\text{Y}$ -Type:

The Crystal and Molecular Structures of $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$ and $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{O}$

M. Veith* und O. Recktenwald

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

Z. Naturforsch. 38b, 1054–1061 (1983); eingegangen am 9. Juni 1983

Herrn Prof. Dr., Dr. mult. h. c. K. Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Crystal Structure, Molecular Structure, Cubane-Like Polycycles, Bonding Description, X-Ray

Crystals of $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$ (1) are monoclinic, space group $P2_1/c$, with cell constants $a = 1038.9(4)$, $b = 1468.3(5)$, $c = 1698.8(5)$ pm, $\beta = 91.6(1)^\circ$ and $Z = 4$, while those of $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{O}$ (2) are triclinic, space group $P1$, with dimensions $a = 1293.0(5)$, $b = 1027.1(5)$, $c = 1716.7(9)$ pm, $\alpha = 90.9(1)$, $\beta = 102.5(1)$, $\gamma = 107.0(1)^\circ$ and $Z = 4$. The molecules 1 are held together by van-der-Waals forces, whereas two molecules 2 interact in the crystal by weak $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ donor bonds (290–332 pm) forming dimers. The outstanding structural elements of 1 and 2 are the Sn_4N_4 and $\text{Sn}_4\text{N}_3\text{O}$ polyhedra, which can be described by two interpenetrating tetrahedra of tin atoms and of nitrogen or nitrogen and oxygen atoms forming a distorted cube, which approaches $43m$ symmetry in the case of 1 and $3m$ for 2. Characteristic distances are in 1: $\text{Sn}-\text{N}$ 220.2 pm, in 2: $\text{Sn}-\text{N}$ 221.3 pm and $\text{Sn}-\text{O}$ 213.2 pm. An almost ionic bonding model and two covalent models are discussed on the basis of the structural data including $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{OAlMe}_3$.

Einleitung

Wie wir in den letzten Jahren zeigen konnten, sind monomere Iminostannylene $\text{R}-\text{NSn}$ im Unterschied zu den homologen Isocyaniden $\text{R}-\text{NC}$ bei Normalbedingungen instabil [2]. Während sich das Kohlenstoffatom im Isocyanid durch Mehrfachbindungen zum Stickstoffatom absättigt, weicht das Zinnatom in den entsprechenden Iminostannylenen dieser Möglichkeit aus. Sind die Reste R sterisch anspruchsvoll, so treten vier $\text{R}-\text{NSn}$ -Einheiten zu einem Oligomeren zusammen, in dem ausschließlich Einfachbindungen vorliegen [2].

Im folgenden stellen wir die Kristall- und Molekülstrukturen von $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$ (1) und $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{O}$ (2) vor (^tBu steht für *tert*-Butyl). 2 unterscheidet sich von 1 dadurch, daß eine *tert*-Butyliminogruppe durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist. Unter Hinzunahme der Molekülstruktur von $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{OAlMe}_3$ (3) [3] (Me steht für Methyl) ergibt sich durch vergleichende Betrachtungen die Möglichkeit, nähere Aufschlüsse über die Bindungssituation in den drei

Molekülen zu erlangen. Insbesondere interessiert uns dabei die Frage, ob 1, 2 oder 3 als Polycyclen mit gerichteten Zwei-Elektronen-Bindungen zu bezeichnen sind oder als achtatomige Cluster mit ungerichteten Valenzen innerhalb des Polyeders.

Experimentelles, Kristalldaten und Strukturbestimmung

Einkristalle der Verbindungen 1 [4] und 2 [5] wurden durch langsames Abkühlen von Benzol-

Tab. I. Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$ (1).

Molmasse 759,25; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$;
 $a = 1038,9(4)$ pm, $b = 1468,3(5)$ pm, $c = 1698,8(5)$ pm,
 $\beta = 91,6(1)^\circ$, $V = 2590,3 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$,
 $D_x = 1,95$ g/cm³, $\mu = (\text{MoK}\alpha) = 35,4$ cm⁻¹

Vierkreisdiffraktometer (Philips, PW 1100), Graphit-monochromator, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Meßzeit: Reflex/Untergrund = 20 s/10 s; LP-Korrektur

Kristall: 0,30 · 0,27 · 0,13 mm³

R-Wert: 0,059; 2790 Reflexe, davon 984 als „nicht beobachtet“ eingestuft

Strukturbestimmung: Schweratommethode

Gewichtsschema: Verfeinerung von
 $\Sigma (|F_o| - |F_c|)^2 / W$ mit $W = 1/(\sigma^2(F) + 0,013137 F^2)$

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Veith.
0340-5087/83/0900-1054/\$ 01.00/0

Tab. II. Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{O}$ (2).

Molmasse 704,1; triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$;
 $a = 1293,0(5)$ pm, $b = 1027,1(5)$ pm, $c = 1716,7(9)$ pm,
 $\alpha = 90,9(1)^\circ$, $\beta = 102,5(1)^\circ$, $\gamma = 107,0(1)^\circ$;
 $V = 2121,0 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$; $D_x = 2,2$ g/cm³;
 $\mu(\text{MoK}\alpha) = 43,2$ cm⁻¹

Vierkreisdiffraktometer (Stoe, Darmstadt),
 $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -scan,
 LP-Korrektur

Kristall: $0,40 \cdot 0,15 \cdot 0,09$ mm³

R-Wert: 0,056; 3795 Reflexe, davon 322 als „nicht beobachtet“ eingestuft;

Strukturbestimmung mittels Schweratommethode

Gewichtsschema: Verfeinerung von
 $\Sigma(|F_o| - |F_c|/W)^2$ mit $W = 1/(\sigma^2(F) + 0,0065 F^2)$

lösungen erhalten. Die über Röntgenfilmaufnahmen ermittelten und am Vierkreisdiffraktometer verfeinerten Kristallkonstanten sind in Tab. I und II zusammen mit den wichtigsten Daten zur Strukturbestimmung angegeben. Beide Strukturen wurden mit Hilfe von Pattersonmethoden (Bildsuchfunktion aus Schweratomen nach Buerger [6]) gelöst, wobei die leichteren Atome C, N und O aus Differenzfouriersynthesen erhalten wurden. Bei der Strukturbestimmung von 1 wurden die Wasserstoffatome

Tab. III. Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$ (1). Die angegebenen B-Werte des Temperaturfaktors $\exp(-B \sin^2 \theta/\lambda^2)$ wurden nach Hamilton [18] aus den u_{ij} -Werten von Tab. IV berechnet.

	x	y	z	B (10 ⁴ pm ²)
Sn(1)	0,1089(1)	0,0414(1)	0,0998(1)	4,63(4)
Sn(2)	0,3683(1)	0,0189(1)	0,2176(1)	6,04(5)
Sn(3)	0,0995(1)	—0,0918(1)	0,2575(1)	5,21(5)
Sn(4)	0,1143(1)	0,1341(1)	0,2781(1)	5,23(5)
N(1)	0,225(1)	—0,068(1)	0,1568(8)	4,4(4)
N(2)	0,238(1)	0,126(1)	0,1745(8)	5,0(5)
N(3)	0,229(2)	0,012(1)	0,311(1)	6,5(5)
N(4)	0,005(1)	0,032(1)	0,2112(9)	5,2(5)
C(1)	0,263(2)	—0,146(1)	0,105(1)	5,9(5)
C(11)	0,341(2)	—0,212(2)	0,156(1)	7,7(6)
C(12)	0,152(3)	—0,196(2)	0,071(1)	7,8(6)
C(13)	0,346(3)	—0,111(2)	0,038(1)	8,9(7)
C(2)	0,286(2)	0,212(2)	0,140(2)	8,3(6)
C(21)	0,369(3)	0,262(2)	0,204(2)	10,7(9)
C(22)	0,378(2)	0,188(2)	0,072(1)	8,1(7)
C(23)	0,178(2)	0,274(2)	0,106(2)	8,0(7)
C(3)	0,271(2)	0,000(2)	0,395(1)	8,0(6)
C(31)	0,154(3)	—0,006(2)	0,450(1)	9,4(8)
C(32)	0,359(3)	0,080(2)	0,425(2)	11,3(9)
C(33)	0,339(3)	—0,088(2)	0,404(1)	9,4(8)
C(4)	—0,137(2)	0,038(1)	0,209(1)	4,9(6)
C(41)	—0,193(2)	0,027(2)	0,290(1)	6,3(6)
C(42)	—0,187(2)	0,130(1)	0,170(1)	5,4(6)
C(43)	—0,198(2)	—0,043(2)	0,158(1)	6,8(6)

Tab. IV. Die u_{ij} -Werte ($\times 10^3$) des Temperaturfaktors $\exp[-2\pi^2 \cdot (u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + 2u_{23}klb^*c^* + 2u_{13}hla^*c^* + 2u_{12}hka^*b^*)]$ für die in Tab. III aufgeführten Atome.

	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{23}	u_{13}	u_{12}
Sn(1)	43,6(8)	81,4(9)	50,8(7)	— 0,9(6)	— 2,6(5)	— 0,7(6)
Sn(2)	31,2(7)	124(1)	74,5(9)	—16,0(9)	— 0,9(6)	3,3(8)
Sn(3)	48,7(8)	88(1)	61,6(8)	7,5(7)	3,6(6)	7,6(7)
Sn(4)	38,4(7)	95(1)	65,0(8)	—18,6(8)	1,3(6)	— 2,0(7)
N(1)	38(7)	68(10)	59(9)	10(7)	1(6)	11(7)
N(2)	38(8)	93(11)	60(9)	—18(8)	10(7)	—13(8)
N(3)	51(10)	133(16)	63(10)	— 6(10)	— 1(8)	0(10)
N(4)	24(7)	104(12)	69(10)	0(9)	5(7)	— 7(8)
C(1)	85(15)	75(14)	65(12)	—21(11)	16(11)	27(12)
C(11)	87(16)	92(16)	113(19)	3(14)	— 3(14)	7(14)
C(12)	113(19)	76(15)	107(18)	—18(13)	—19(15)	1(14)
C(13)	116(20)	143(22)	80(15)	— 2(16)	44(15)	0(18)
C(2)	97(18)	101(18)	122(20)	—15(16)	60(16)	—49(16)
C(21)	99(19)	138(24)	170(26)	—41(20)	7(18)	—59(18)
C(22)	91(17)	115(19)	103(18)	29(15)	39(15)	11(15)
C(23)	72(15)	100(17)	133(21)	6(16)	33(15)	—12(14)
C(3)	74(15)	162(24)	66(14)	9(14)	—11(12)	48(16)
C(31)	129(23)	175(26)	54(14)	4(14)	27(15)	42(19)
C(32)	126(22)	186(31)	112(21)	—60(20)	—50(18)	—23(22)
C(33)	89(18)	183(29)	83(16)	—16(17)	—31(14)	12(19)
C(4)	43(10)	97(14)	45(9)	—20(10)	— 3(8)	3(10)
C(41)	33(11)	125(18)	81(14)	— 9(13)	— 3(9)	10(11)
C(42)	40(10)	65(12)	101(14)	— 1(11)	0(10)	15(9)
C(43)	37(11)	121(18)	102(17)	— 5(14)	12(11)	3(11)

mit einem festen C-H-Abstand von 108 pm und Tetraederwinkeln in der „staggered“-Konformation eingegeben, während sie bei derjenigen von 2 unberücksichtigt blieben. Bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome (außer H-Atomen und außer C-Atomen im Falle der Verbindung 2) ergaben sich für die Gütefaktoren $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0,059$ (1) bzw. 0,056 (2). Den F_c -Werten liegen die Atomformfaktoren des SHELX-76-Systems [7] zugrunde. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in den Tabn III-VI zusammengestellt [8].

Tab. V. Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{O}$ (2). Die angeführten B-Werte des Temperaturfaktors $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ wurden nach Hamilton [18] für einige Atome aus den u_{ij} -Werten von Tab. VI berechnet.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B (10 ⁴ pm ²)
Sn(1)	-0,3536(1)	0,2312(1)	0,0707(1)	3,11(2)
Sn(2)	-0,0899(1)	0,4191(1)	0,0926(1)	3,51(3)
Sn(3)	-0,1501(1)	0,1121(1)	0,1617(1)	3,05(2)
Sn(4)	-0,1996(1)	0,3681(1)	0,2519(1)	3,20(2)
Sn(5)	0,1592(1)	0,5651(1)	0,2914(1)	3,69(3)
Sn(6)	0,0550(1)	0,2693(1)	0,3537(1)	3,05(2)
Sn(7)	0,3245(1)	0,4384(1)	0,4253(1)	3,40(2)
Sn(8)	0,1324(1)	0,5466(1)	0,4804(1)	2,70(2)
O(1)	-0,0718(6)	0,3219(7)	0,2031(5)	2,8(2)
O(2)	0,0469(6)	0,4719(7)	0,3605(6)	2,6(2)
N(1)	-0,1985(8)	0,208(1)	0,0521(8)	3,6(2)
N(2)	-0,2424(9)	0,4325(9)	0,1245(8)	3,9(3)
N(3)	-0,2924(7)	0,1601(9)	0,1885(7)	2,4(2)
N(4)	0,2033(8)	0,3756(9)	0,3100(7)	3,1(2)
N(5)	0,2660(8)	0,6219(9)	0,4130(7)	3,3(2)
N(6)	0,1731(8)	0,3555(9)	0,4722(8)	3,1(2)
C(1)	-0,199(1)	0,144(2)	-0,030(1)	4,8(4)
C(11)	-0,072(2)	0,150(2)	-0,030(1)	6,8(6)
C(12)	-0,238(1)	0,216(2)	-0,099(1)	6,1(5)
C(13)	-0,274(1)	-0,002(2)	-0,042(1)	5,5(5)
C(2)	-0,281(1)	-0,442(1)	0,116(1)	3,7(3)
C(21)	-0,185(1)	-0,314(2)	0,160(1)	6,0(5)
C(22)	-0,296(2)	-0,419(2)	0,027(2)	7,5(6)
C(23)	-0,380(2)	-0,456(2)	0,141(2)	7,7(6)
C(3)	-0,373(1)	0,061(1)	0,2257(9)	3,3(3)
C(31)	-0,309(1)	0,033(2)	0,308(1)	5,0(4)
C(32)	-0,426(1)	-0,074(1)	0,175(1)	4,7(4)
C(33)	-0,464(1)	0,120(2)	0,238(1)	5,3(4)
C(4)	0,241(1)	0,305(1)	0,2455(9)	3,5(3)
C(41)	0,156(2)	0,278(2)	0,164(1)	7,1(6)
C(42)	0,264(2)	0,177(2)	0,276(1)	6,7(6)
C(43)	0,355(2)	0,404(2)	0,234(1)	7,1(6)
C(5)	0,3467(9)	0,758(1)	0,4366(9)	3,0(3)
C(51)	0,289(1)	0,869(2)	0,429(1)	6,2(5)
C(52)	0,414(1)	0,762(2)	-0,473(1)	6,0(5)
C(53)	0,433(2)	0,787(2)	0,389(1)	6,3(5)
C(6)	0,1797(9)	0,266(1)	0,5388(9)	3,0(2)
C(61)	0,069(2)	0,231(2)	0,567(1)	6,4(5)
C(62)	0,198(2)	0,130(2)	0,511(1)	7,4(6)
C(63)	0,274(1)	0,341(2)	0,608(1)	5,3(4)

Diskussion

Die Kristall- und Molekülstruktur von $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$ (1)

Die Isotypie der Kristallstruktur von $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$ (1) mit $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{OAlMe}_3$ (3) [3], die wir aus den gleichen Raumgruppen und ähnlichen Gitterkonstanten erkannt hatten [5], wird durch die vorliegende Strukturbestimmung eindeutig bestätigt. Wie bei 3 streben die Moleküle 1 eine dichteste Packung an, die durch van-der-Waals-Abstände gekennzeichnet ist und bei der der Raumbedarf der *tert*-Butylgruppen eine entscheidende Rolle spielt (Beschreibung der Packung siehe [3]!).

Das bestimmende Strukturelement des Moleküls 1 ist ein verzerrter Sn_4N_4 -Kubus, der in ausgezeichneter Näherung $\bar{4}3m$ (T_d)-Punktsymmetrie besitzt, wie aus dem Vergleich der kristallographisch unabhängigen 12 Sn-N-Abstände und den angrenzenden Winkeln folgt (Tab. VII). An die Stickstoffatome sind in Richtung der dreizähligen Achsen des Würfels *tert*-Butylgruppen gebunden. Berücksichtigt man die kürzesten Abstände zwischen den Atomen, so ergibt sich die in Abb. 1 aufgezeichnete Struktur. Das Molekül 1 ist im wesentlichen strukturgleich mit 3 [3] und mit $\text{Sn}_4(\text{N}-\text{NMe}_2)_4$ [9]. Die Konsequenzen, die sich für die Bindungsbeschreibung eines solchen Moleküls aus den Strukturdaten ergeben, sind im Zusammenhang weiter unten dargestellt.

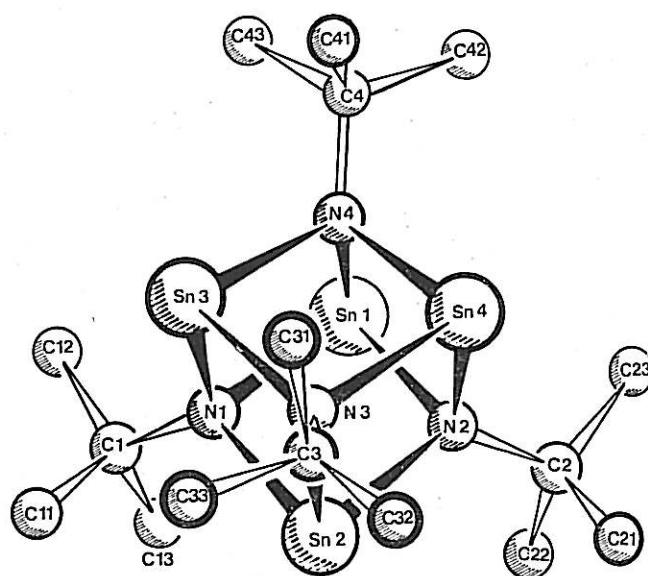


Abb. 1. Die Molekülstruktur von $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$ (1) aus [00 $\bar{1}$] als Blickrichtung.

Tab. VI. Die u_{ij} -Werte ($\times 10^3$) des Temperaturfaktors $\exp [-2\pi^2 \cdot (u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + 2u_{23}klb^{*c^*} + 2u_{13}hla^{*c^*} + 2u_{12}hka^{*b^*})]$ für einige der in Tab. V aufgeführten Atome.

	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{23}	u_{13}	u_{12}
Sn(1)	38,6(5)	47,0(5)	32(1)	4,3(5)	— 0,2(5)	18,1(4)
Sn(2)	45,8(5)	40,2(5)	46(1)	4,8(5)	11,5(5)	9,5(4)
Sn(3)	40,1(5)	38,3(5)	42(1)	2,5(5)	6,9(5)	20,9(4)
Sn(4)	42,6(5)	47,7(5)	35(1)	— 3,2(5)	4,8(5)	22,5(4)
Sn(5)	52,0(6)	53,5(6)	45(1)	17,6(5)	17,8(5)	26,5(4)
Sn(6)	35,6(5)	38,7(5)	38(1)	— 0,3(5)	1,1(4)	10,8(4)
Sn(7)	29,8(5)	51,5(5)	50(1)	— 8,7(5)	— 0,2(5)	22,8(4)
Sn(8)	31,1(4)	37,3(5)	37(1)	1,0(5)	4,7(5)	16,9(4)
O(1)	32(4)	45(4)	31(8)	— 2(4)	0(4)	20(3)
O(2)	31(4)	49(4)	24(9)	8(4)	1(4)	21(3)
N(1)	47(6)	44(6)	45(12)	8(6)	2(6)	19(5)
N(2)	60(7)	33(5)	55(12)	10(5)	4(6)	20(5)
N(3)	39(5)	46(5)	2(10)	4(5)	1(5)	9(4)
N(4)	34(5)	49(5)	42(11)	8(5)	17(5)	20(4)
N(5)	33(5)	37(5)	45(11)	— 14(5)	4(5)	0(4)
N(6)	45(5)	37(5)	36(12)	16(5)	— 10(5)	26(4)

Tab. VII. Bindungsabstände (pm) und Winkel ($^\circ$) im Molekül $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$ (1). Die Ungenauigkeit in den Ortsparametern ist bei den Standardabweichungen (in Klammern) berücksichtigt.

Sn(1)–N(1)	222(1)	N(1)–Sn(1)–N(2)	81,0(5)
Sn(1)–N(2)	220(1)	N(1)–Sn(1)–N(4)	81,7(5)
Sn(1)–N(4)	221(1)	N(2)–Sn(1)–N(4)	81,1(5)
		N(1)–Sn(2)–N(2)	81,9(5)
Sn(2)–N(1)	220(1)	N(1)–Sn(2)–N(3)	81,9(6)
Sn(2)–N(2)	219(2)	N(2)–Sn(2)–N(3)	81,7(6)
Sn(2)–N(3)	218(2)	N(1)–Sn(3)–N(3)	81,0(6)
		N(1)–Sn(3)–N(4)	82,1(5)
Sn(3)–N(1)	221(1)	N(3)–Sn(3)–N(4)	80,4(6)
Sn(3)–N(3)	221(2)	N(2)–Sn(4)–N(3)	80,5(6)
Sn(3)–N(4)	221(2)	N(2)–Sn(4)–N(4)	81,6(5)
		N(3)–Sn(4)–N(4)	81,0(6)
Sn(4)–N(2)	221(1)	Sn(1)–N(1)–Sn(2)	97,7(6)
Sn(4)–N(3)	221(2)	Sn(1)–N(1)–Sn(3)	97,1(5)
Sn(4)–N(4)	218(2)	Sn(2)–N(1)–Sn(3)	97,7(5)
N(1)–C(1)	149(2)	Sn(1)–N(2)–Sn(2)	98,5(6)
N(2)–C(2)	148(3)	Sn(1)–N(2)–Sn(4)	97,5(5)
N(3)–C(3)	150(3)	Sn(2)–N(2)–Sn(4)	98,1(6)
N(4)–C(4)	148(2)	Sn(2)–N(3)–Sn(3)	98,3(7)
		Sn(2)–N(3)–Sn(4)	98,4(7)
		Sn(3)–N(3)–Sn(4)	98,2(6)
Mittelwerte:		Sn(1)–N(4)–Sn(3)	97,6(6)
		Sn(1)–N(4)–Sn(4)	98,3(6)
<i>tert</i> -Butylgruppen		Sn(3)–N(4)–Sn(4)	99,2(5)
C–C	154(3)		
N(1)–C(1)–C(11.12.13)	110(2)		
N(2)–C(2)–C(21.22.23)	111(2)		
N(3)–C(3)–C(31.32.33)	111(2)		
N(4)–C(4)–C(41.42.43)	112(2)		

Die Kristall- und Molekülstruktur von $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{O}$ (2)

Im Gegensatz zur eben beschriebenen Kristallstruktur sind die Wechselwirkungen zwischen den $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{O}$ -Einheiten nicht nur vom van-der-Waals-Typ. Von den vier Molekülen 2 innerhalb der Elementarzelle sind jeweils zwei sehr eng benachbart, so daß Paare von Molekülen entstehen. Der Zusammenschluß zu einem solchen „Dimeren“ wird durch Kontakte der Sauerstoffatome zu den Zinnatomen des Nachbarmoleküls ausgelöst. Die „Dimeren“ bilden sich erst im Festkörper, während in Lösung und in der Gasphase nur isolierte Moleküle vorliegen [5]. In Abb. 2 ist die asymmetrische Einheit der Elementarzelle, die aus einem Paar von $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{O}$ -Molekülen besteht, dargestellt. Wie zu ersehen, wird das Sauerstoffatom O(1) außer von den Zinnatomen des zugehörigen Würfels auch von den Zinnatomen Sn(5) und Sn(6) koordiniert, während O(2) dem Zinnatom Sn(4) relativ nahe kommt. Die eben angesprochenen Koordinationsfiguren sind neben denjenigen der beanspruchten Zinnatome gesondert in Abb. 3 herausgezeichnet. Es ergibt sich aus dem Vergleich der Abstände, daß es sich bei allen in Abb. 3 schwach ausgezogenen Verbindungslinien um äußerst lockere Kontakte handelt. Der Verdacht liegt nahe, daß die im Kristall beobachtete

„Dimerisierung“ der Moleküle **2** nicht so sehr auf die Nucleophilie der Sauerstoffatome gegenüber den Zinnatomen, sondern auf spezielle Packungserfordernisse zurückgeführt werden muß. Letzteres Argument läßt sich bei Betrachtung von Abb. 2 erhärten: die beiden durch *tert*-Butylgruppen einseitig abgeschirmten Moleküle treten nämlich so zusammen, daß das Sauerstoffatom O(1) der vorderen Einheit genau gegenüber der *tert*-Butylgruppe des Atoms C(4) der hinteren Einheit zu liegen kommt. Eine in

Einzelheiten gehende Analyse zeigt, daß gerade diese Ausrichtung für eine besonders platzsparende Anordnung der *tert*-Butylgruppen zueinander wichtig ist [8]. Im Unterschied zu **1** ist daher auch die Dichte des Kristalles der Verbindung **2** merklich größer (vgl. Tabn. I und II).

Wie im Molekül **1** ist auch in **2** das bestimmende Strukturelement ein verzerrter Kubus aus vier Zinn- und vier Leichtatomen. In Tab. VIII sind die Bindungslängen und -winkel für die beiden Moleküle

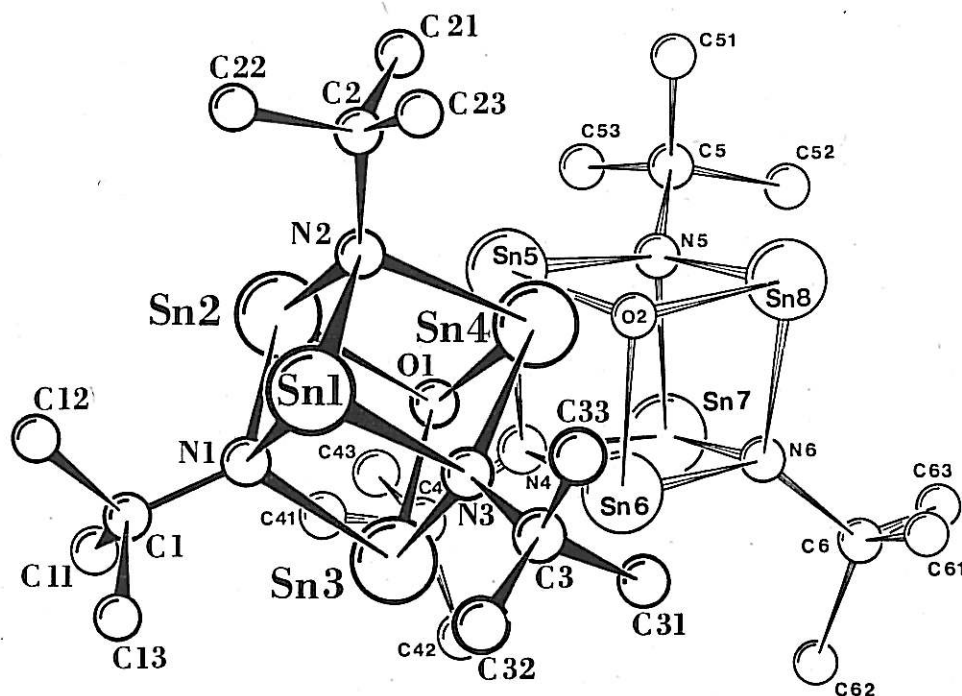


Abb. 2. Die beiden $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{O}$ -Moleküle (**2**) in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur. Blickrichtung: [100].

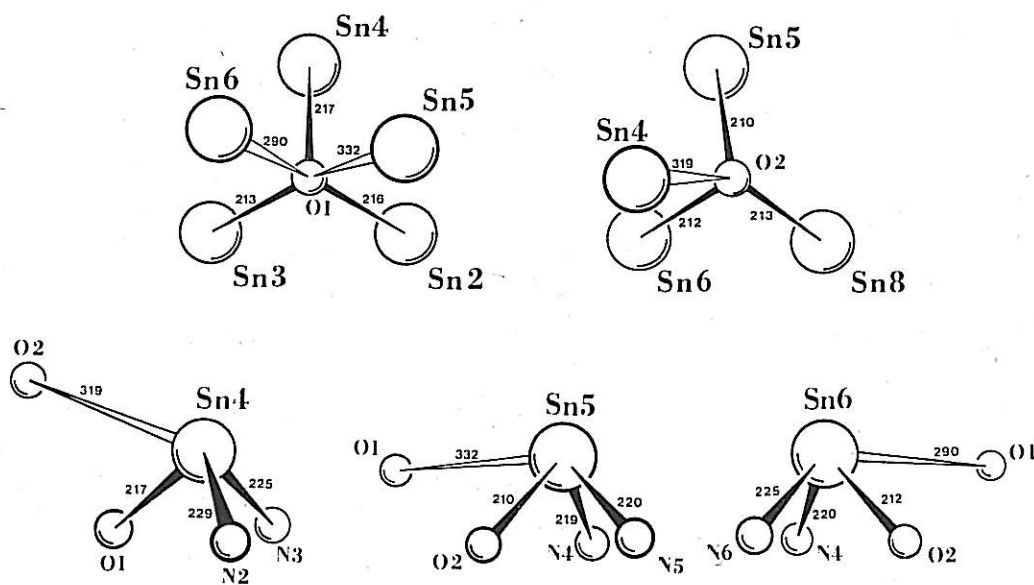


Abb. 3. Die Koordinationsfiguren um die Atome O(1), O(2) und Sn(4.5.6) von **2** unter Berücksichtigung zwischenmolekularer Kontakte (Abstände in pm).

der asymmetrischen Einheit aufgelistet. Die unterschiedlichen Größen und Elektronegativitäten der Stickstoff- und Sauerstoffatome spiegeln sich in den

Tab. VIII. Bindungsabstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) in den beiden $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{O}$ -Molekülen (2) der asymmetrischen Einheit. Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich auf die letzte Ziffer und berücksichtigen die Ungenauigkeit in den Ortsparametern.

Sn(1)-N(1)	218(1)	N(1)-Sn(1)-N(2)	81,7(4)
Sn(1)-N(2)	219,5(9)	N(1)-Sn(1)-N(3)	80,7(4)
Sn(1)-N(3)	222(1)	N(2)-Sn(1)-N(3)	84,3(4)
		O(1)-Sn(2)-N(1)	79,0(4)
Sn(2)-O(1)	215,6(9)	O(1)-Sn(2)-N(2)	82,3(4)
Sn(2)-N(1)	221,4(9)	N(1)-Sn(2)-N(2)	80,7(4)
Sn(2)-N(2)	220(1)	O(1)-Sn(3)-N(1)	80,0(3)
		O(1)-Sn(3)-N(3)	81,3(3)
Sn(3)-O(1)	213,0(7)	N(1)-Sn(3)-N(3)	81,4(4)
Sn(3)-N(1)	219(1)	O(1)-Sn(4)-N(2)	79,9(4)
Sn(3)-N(3)	218(1)	O(1)-Sn(4)-N(3)	78,8(3)
		N(2)-Sn(4)-N(3)	81,5(4)
Sn(4)-O(1)	216,8(9)	O(2)-Sn(5)-N(4)	80,8(4)
Sn(4)-N(2)	229(1)	O(2)-Sn(5)-N(5)	79,2(4)
Sn(4)-N(3)	224,7(9)	N(4)-Sn(5)-N(5)	81,5(4)
		O(2)-Sn(6)-N(4)	80,1(4)
Sn(5)-O(2)	209,6(9)	O(2)-Sn(6)-N(6)	78,4(3)
Sn(5)-N(4)	219(1)	N(4)-Sn(6)-N(6)	81,2(4)
Sn(5)-N(5)	220(1)	N(4)-Sn(7)-N(5)	81,0(4)
		N(4)-Sn(7)-N(6)	82,0(4)
Sn(6)-O(2)	211,7(8)	N(5)-Sn(7)-N(6)	82,8(4)
Sn(6)-N(4)	220(1)	O(2)-Sn(8)-N(5)	77,7(3)
Sn(6)-N(6)	225(1)	O(2)-Sn(8)-N(6)	79,7(4)
		N(5)-Sn(8)-N(6)	83,2(4)
Sn(7)-N(4)	220(1)	Sn(2)-O(1)-Sn(3)	101,5(3)
Sn(7)-N(5)	222(1)	Sn(2)-O(1)-Sn(4)	100,4(3)
Sn(7)-N(6)	222(1)	Sn(3)-O(1)-Sn(4)	101,0(3)
		Sn(5)-O(2)-Sn(6)	100,6(4)
Sn(8)-O(2)	212,6(9)	Sn(5)-O(2)-Sn(8)	104,5(3)
Sn(8)-N(5)	224(1)	Sn(6)-O(2)-Sn(8)	103,1(4)
Sn(8)-N(6)	219(1)	Sn(1)-N(1)-Sn(2)	98,5(5)
		Sn(1)-N(1)-Sn(3)	98,9(5)
N(1)-C(1)	155(2)	Sn(2)-N(1)-Sn(3)	97,7(4)
N(2)-C(2)	151(2)	Sn(1)-N(2)-Sn(2)	98,4(5)
N(3)-C(3)	149(2)	Sn(1)-N(2)-Sn(4)	96,2(4)
N(4)-C(4)	155(2)	Sn(2)-N(2)-Sn(4)	95,4(4)
N(5)-C(5)	147(1)	Sn(1)-N(3)-Sn(3)	98,1(5)
N(6)-C(6)	148(2)	Sn(1)-N(3)-Sn(4)	96,8(4)
		Sn(3)-N(3)-Sn(4)	97,2(3)
		Sn(5)-N(4)-Sn(6)	95,0(4)
		Sn(5)-N(4)-Sn(7)	99,1(4)
		Sn(6)-N(4)-Sn(7)	99,1(5)
		Sn(5)-N(5)-Sn(7)	97,9(4)
		Sn(5)-N(5)-Sn(8)	97,4(3)
		Sn(7)-N(5)-Sn(8)	95,3(4)
		Sn(6)-N(6)-Sn(7)	97,0(5)
		Sn(6)-N(6)-Sn(8)	97,1(4)
		Sn(7)-N(6)-Sn(8)	97,1(4)
Mittelwerte:			
N(1)-C(1)-C(11.12.13)		110(1)	
N(2)-C(2)-C(21.22.23)		110(1)	
N(3)-C(3)-C(31.32.33)		110(1)	
N(4)-C(4)-C(41.42.43)		110(1)	
N(5)-C(5)-C(51.52.53)		111(1)	
N(6)-C(6)-C(61.62.63)		110(1)	

Abständen dieser Atome zu den Zinnatomen wider [10]: Sn-O ist erwartungsgemäß deutlich kürzer als Sn-N. Dementsprechend sind auch die Bindungswinkel an O(1) und O(2) signifikant größer als an den Stickstoffatomen.

Vergleichende Betrachtung der Moleküle 1, 2 und 3 und der Versuch einer Bindungsbeschreibung

Die genaue Kenntnis der Strukturen der ähnlichen Moleküle 1, 2 und 3 läßt es erstmalig zu, eine generelle Betrachtung über die chemische Bindung in Polyedern der allgemeinen Formel $\text{Sn}_4\text{X}_3\text{Y}$ ($\text{X} = \text{N}^t\text{Bu}$; $\text{Y} = \text{N}^t\text{Bu}$, O oder O-AlMe₃) anzustellen. Die wichtigsten, relevanten, gemittelten Strukturparameter sind in Tab. IX gegenübergestellt. Das $\text{Sn}_4\text{X}_3\text{Y}$ -Grundgerüst stellt in allen drei Fällen einen verzerrten Kubus dar, den man formal aus einem größeren Sn_4 -Tetraeder aufbauen kann, in den ein kleinerer X_3Y -Tetraeder aus Leichtatomen hineingestellt ist. Die wesentlichen gemeinsamen und unterschiedlichen Strukturmerkmale der drei Moleküle sind die folgenden:

a) Tauscht man in 1 eine *tert*-Butyliminoeinheit durch ein Sauerstoffatom aus, was zum Molekül 2 führt, so bleiben die Zinn-Zinn-Abstände weitgehend konstant, während die Leichtatome näher zusammenrücken (vgl. O...N-Kontakte in 2 zu N...N in 1 in Tab. IX). Der Sauerstoff-Zinnabstand in 2 ist mit 213,2 pm deutlich kürzer als der Stickstoff-Zinnabstand von 220,2 pm in 1. Das kleinere und elektronegativere Sauerstoffatom [10] „taucht“ weiter in die Sn_3 -Fläche des Sn_4 -Polyederfragmentes ein als die größere und elektropositivere *tert*-Butyliminogruppe.

b) Wird das Sauerstoffatom in 2 durch Anlage der Lewis-Säure AlMe₃ koordinativ weiter beansprucht, was zum Molekül 3 führt, so wirkt sich der Elektronenabzug auf sämtliche Abstände innerhalb des $\text{Sn}_4\text{N}_3\text{O}$ -Würfels aus: Die Sn-O-Abstände erreichen Werte, wie sie typisch für Sn-N-Abstände in 1 sind. Der Elektronenabzug beeinflusst auch deutlich die Sn-Sn-Abstände, die in 3 länger sind als in 1 oder 2.

c) Die Abweichung des $\text{Sn}_4\text{X}_3\text{Y}$ -Polyeders von einem idealen Würfel ist bei allen drei Molekülen gleichartig, wobei erwartungsgemäß an den größeren und „weicheren“ Zinnatomen spitze und an den kleineren und „härteren“ Stickstoff- und Sauerstoffatomen stumpfe Winkel auftreten (Tabn. VII-IX).

	$\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$ (1)	$\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{O}$ (2)	$\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{OAlMe}_3$ (3) [3]
Sn-N	220,2 (12 ×)	221,3 (18 ×)	219,9 (9 ×)
Sn-N (SnN ₃)	220,2 (12 ×)	220,6 (6 ×)	222,0 (3 ×)
Sn-N (SnN ₂ O)	—	221,6 (12 ×)	218,9 (6 ×)
Sn-O	—	213,2 (6 ×)	220,3 (3 ×)
Sn-N-Sn	98,1 (12 ×)	97,3 (18 ×)	98,8 (9 ×)
Sn-O-Sn	—	101,9 (6 ×)	100,2 (3 ×)
N-Sn-N	81,3 (12 ×)	81,8 (12 ×)	81,2 (6 ×)
N-Sn-O	—	79,8 (12 ×)	79,0 (6 ×)
N...N	286,9 (6 ×)	289,6 (6 ×)	286,9 (3 ×)
N...O	—	278,9 (6 ×)	279,4 (3 ×)
Sn...Sn	332,4 (6 ×)	332,1 (12 ×)	334,8 (6 ×)
Symmetrie: (angenähert)	T _d (43 m)	C _{3v} (3 m)	C _{3v} (3 m)

Tab. IX. Vergleich der gemittelten Abstände (pm) und Winkel (°) in den Molekülen 1, 2 und 3. Die Anzahl der Werte, die zur Mittelung führten, steht in Klammern. Die Sn-N-Abstände sind zusätzlich unterteilt in solche, die in SnN₃- und SnN₂O-Koordinationen auftreten.

Die Sn₂N₂- bzw. Sn₂NO-Vierringe sind demnach auch nicht planar, sondern geknickt mit mittleren Diederwinkeln von 170°.

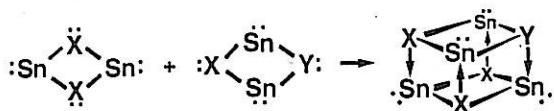
Es erhebt sich die Frage, inwieweit man die in den Abb. 1 und 2 gezeichneten, kürzesten Verbindungslinien mit dem Verlauf von Zwei-Elektronen-Bindungen gleichsetzen kann. Im Prinzip lassen sich für Verbindungen des Typs Sn₄X₃Y (wie 1, 2 oder 3) rein qualitativ drei einfache Bindungsmodelle diskutieren, ein weitgehend ionisches (A), eines mit Metall-Metallbindungen (B) und ein kovalentes (C).

Im Modell A werden den zweiwertigen Zinnatomen versuchsweise zweifach positive Ladungen zugeordnet, was aus Elektroneutralitätsgründen dazu führt, daß N^tBu, O oder O-AlMe₃ als zweifach negativ geladen zu betrachten wären. Man erhält einen Sn₄X₃Y-Cluster, der aus geladenen Atomen und Atomgruppen besteht. Mit diesem Modell nicht vereinbar sind allerdings die gefundenen typischen Molekülfestkörperstrukturen von 1 und 3, die chemischen Eigenschaften, die keinen Hinweis auf ionische Bindungen liefern [2, 4, 5], und vor allem der Umstand, daß der im Sn₄X₃Y-Kubus enthaltene, kleinere Tetraeder aus Leichtatomen besteht. Eine grobe Abschätzung der Ionenradien von O²⁻ bzw. R-N²⁻ zu Sn²⁺ [11] würde nämlich den Anionen gegenüber den Kationen größere Radien zuordnen und damit zu einem Polyeder führen, bei dem die leichteren Atome den größeren der beiden ineinander gestellten Tetraeder aufbauen.

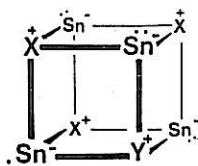
Das Modell B berücksichtigt im besonderen Maße die relativ kurzen Sn...Sn-Kontakte in den Molekülen Sn₄X₃Y, die in der Größenordnung von Abständen im elementaren Zinn liegen (α -Zinn: 280 pm; β -Zinn: 302, 318, 377 pm [12]). Der Sn₄-Teiltetra-

eder des Sn₄X₃Y-Polyeders wird als ein „Ausschnitt“ aus dem metallischen Zinn gesehen, während N^tBu und O als „Trihaptoliganden“ am Tetraeder fungieren. Dieses Cluster-Modell kann unserer Meinung nach jedoch einfach mit Hilfe des ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrums von 1, 2 und 3 verwandtem Sn₃(N^tBu)₄H₂ widerlegt werden [13], das wegen der niedrigen C_s-Symmetrie des Moleküls [14] zwei unterschiedliche Zinnatome besitzt. Beim Vorliegen bindender Wechselwirkungen zwischen den Zinnatomen sollten ¹¹⁹Sn-¹¹⁹Sn-Kopplungen im Spektrum auftreten. Dies ist aber eindeutig nicht der Fall: das Spektrum von Sn₃(N^tBu)₄H₂ besteht ausschließlich aus zwei Singulets im erwarteten Integrationsverhältnis von 2:1. Die kurzen Sn...Sn-Kontakte müssen daher als durch Ringbildung erzwungen gedeutet werden.

Es bleibt als Diskussionsgrundlage das hauptsächlich kovalente Bindungsmodell C übrig, das wir bereits bei der Beschreibung von Sn₄(N^tBu)₃O-AlMe₃ (3) vorgestellt haben [3]. Sn₄X₃Y ist danach als ein Polycyclus zu betrachten, in dem gerichtete kovalente σ -Bindungen zwischen den Atomen auftreten (Verbindungslinien in den Abb. 1 und 2). Sämtliche Atome des Polyeders Sn₄X₃Y erreichen Edelgas-konfiguration, wobei formal neben Zwei-Elektronen-Einfachbindungen koordinative Bindungen auftreten. Die Zinnatome benützen in diesem Modell die drei orthogonal zueinanderstehenden *p*-Orbitale zur Bindung, während die nichtbindenden Elektronenpaare Orbitale mit vorwiegendem *s*-Charakter einnehmen. Die Leichtatome N und O sollten jeweils sp³-hybridisiert sein. Formal ließe sich ein Sn₄X₃Y-Polycyclus demnach aus folgender intermolekularen Reaktion aufbauen:



Da nach den Strukturuntersuchungen an **1**, **2** und **3** eindeutig folgt, daß die Zinnatome drei gleiche Abstände zu den Substituenten X aufweisen, kommt jeder Sn-X-Bindung 2/3 einer Zwei-Elektronen-Zweizentrenbindung und 1/3 einer Zwei-Elektronen-Donorbindung zu (vgl. ausführliche Diskussion in [3]). Eine Bindungsbeschreibung, die diesem Sachverhalt Rechnung trägt, kommt ohne Formalladungen nicht aus:



Die Bindungslängen, die Bindungswinkel und Koordinationsfiguren an den Zinnatomen der Polycyclen **1**, **2** oder **3** (Tab. IX und Abb. 1, 2) befinden sich in erstaunlicher Übereinstimmung zu einfachen, nicht cyclischen Verbindungen des Typs SnX_3^- oder $\text{X}_2\text{Sn} \leftarrow \text{Y}$, bei denen die Zinnatome ebenfalls die Koordinationszahl 3 erreichen [15].

Das Bindungsmodell C scheint deshalb auch in dieser Hinsicht konsistent zu sein.

Über die stereochemische Aktivität der einsamen Elektronenpaare an den Zinnatomen läßt sich aus den Strukturuntersuchungen kein direkter Hinweis erhalten. Die sperrigen *tert*-Butyl- bzw. Aluminiumtrimethylgruppen erschweren beträchtlich einen chemischen Angriff an den niedervalenten Atomen von $\text{Sn}_4\text{X}_3\text{Y}$, so daß sich auch indirekt keine Anhaltspunkte ergeben. Die Hydrolyse von **1**, **2** oder **3** liefert eindeutig hydratisierte Sn^{2+} -Kationen, die leicht zur vierwertigen Stufe oxydiert werden können. Reduziert man den Volumenbedarf des Substituenten R an den Stickstoffatomen von $\text{Sn}_4\text{N}_4\text{R}_4$, so bleibt der Sn_4N_4 -Würfel bestehen, wenn R = Isopropyl [9], Dimethylamino [9] und Benzyl [16] ist. Mit R = Methyl [17] bzw. Benzophenonhydrazyl [16] dagegen ist die Verbindung nicht mehr niedermolekular, sondern amorph und polymer.

Wir danken Herrn Prof. Dr. U. Thewalt (Ulm) für die Messung der Reflexintensitäten an einem Einkristall von $\text{Sn}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$ (**1**). Der Hoechst-AG (Winnacker-Stiftung) und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

- [1] Cyclische Diazastannylene, XVII: M. Veith und F. Töllner, *J. Organomet. Chem.* **246**, 219 (1983).
 [2] M. Veith und M. Grosser, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1375 (1982) und dort zitierte Literatur.
 [3] M. Veith und O. Recktenwald, *Z. Naturforsch.* **36b**, 144 (1981).
 [4] M. Veith, M.-L. Sommer und D. Jäger, *Chem. Ber.* **112**, 2581 (1979).
 [5] M. Veith und H. Lange, *Angew. Chem.* **92**, 408 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 401 (1980).
 [6] M. J. Buerger, *Kristallographie*, Kap. 13, de Gruyter, Berlin 1977.
 [7] G. Sheldrick, *Programm für Crystal Structure Determination*, Version 1976.
 [8] O. Recktenwald, Dissertation, TU Braunschweig 1982; die F_o/F_c -Werte der Strukturen von **1** und **2** sind hier hinterlegt.
 [9] M. Veith und G. Schlemmer, *Chem. Ber.* **115**, 2141 (1982).
 [10] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper and Row, New York 1972, S. 160 und S. 184.
 [11] R. D. Shannon und C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **B 26**, 1076 (1970).
 [12] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Ed., Clarendon Press, Oxford 1975, S. 103 und S. 1013.
 [13] H. Lange, Dissertation, TU Braunschweig 1982.
 [14] M. Veith, *Z. Naturforsch.* **35b**, 20 (1980).
 [15] M. Veith und O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* **104**, 1 (1982).
 [16] M. Veith und F. Töllner, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [17] M. Veith, M. Grosser und O. Recktenwald, *J. Organomet. Chem.* **216**, 27 (1981).
 [18] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).