

Cyclische Diazastannylene, VI¹⁾**Darstellung und Charakterisierung des tetrameren *tert*-Butyliminostannylens und verwandter Käfige***Michael Veith**, *Marie-Louise Sommer* und *Dorothee Jäger*Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe,
Engesserstraße, Gebäude-Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 10. November 1978

1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidin (**1**) wird bei 50°C in Benzol quantitativ durch *tert*-Butylamin gespalten. Als Aminolyseprodukte entstehen je nach Molverhältnis von *tert*-Butylamin zu **1** neben *N,N'*-Di-*tert*-butyl-Si,Si-dimethylsilazan (**3**) ein tricyclischer Käfig Me₂Si(NCMe₃)₂Sn₂(NCMe₃) (**4**) oder ein seco-norcubanartiges Molekül Sn₃(NCMe₃)₄H₂ (**5**). Letzteres läßt sich leicht in das volle „Cubane“ Sn₄(NCMe₃)₄ (**6**) umwandeln. Die Konstitutionen der Verbindungen können aus hochaufgelösten ¹H-NMR- und Massenspektren bestimmt werden.

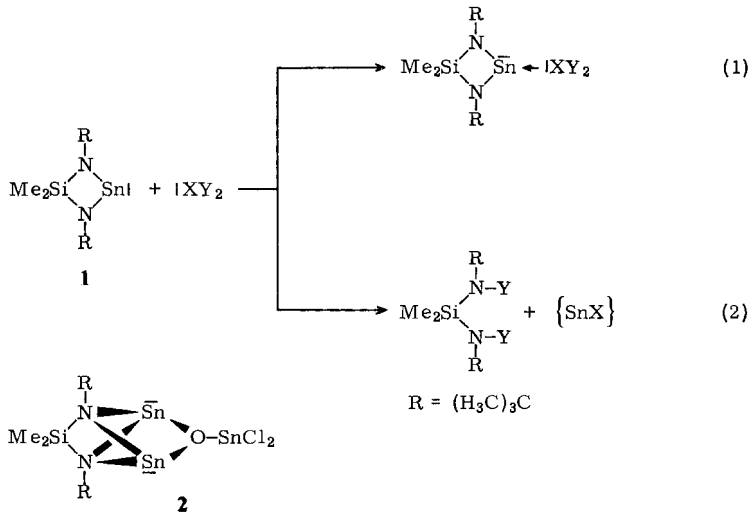
Cyclic Diazastannylenes, VI¹⁾**Preparation and Properties of Tetrameric *tert*-Butyliminostannylene and Related Cages**

1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidine (**1**) undergoes quantitative cleavage with *tert*-butylamine at 50°C in benzoic solution. According to the molar ratios of *tert*-butylamine and **1** the aminolysis products are the tricyclic cage Me₂Si(NCMe₃)₂Sn₂(NCMe₃) (**4**) or the seco-norcubane-like molecule Sn₃(NCMe₃)₄H₂ (**5**) plus *N,N'*-di-*tert*-butyl-Si,Si-dimethylsilazane (**3**). **5** can be converted to the complete „cubane“ Sn₄(NCMe₃)₄ (**6**) quite easily. The structures of the compounds can be determined from high resolution ¹H NMR and mass spectral data.

Das monomere cyclische Diazastannylene 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidin (**1**)^{2,3)} reagiert in unpolaren Lösungsmitteln mit Basen |XY₂ unter Adduktbildung (1) oder Substitution (2).

Während im allgemeinen bei Basen mit einer geringen Polarität in der X–Y-Bindung außer der Adduktbildung keine Folgereaktionen beobachtet werden, sind Substitutionen aufgrund der polaren Sn–N-Bindung in **1** dann zu erwarten, wenn auch die X–Y-Bindung polar ist. Dementsprechend bleibt die Reaktion zwischen **1** und Pyridin auf der Stufe des Adduktes stehen⁴⁾, während bei der Reaktion mit H₂O eine Spaltung der Sn–N-Bindung beobachtet wird¹⁾. Diese Reaktion ist insofern interessant, als aus dem kinetisch stabilen Stannylene **1** ein kinetisch instabiles Stannylene {SnX} entsteht, das zu Folgereaktionen bereit steht. Im Falle der eben angesprochenen Hydrolyse stabilisiert sich {SnO} (bei Anwesenheit von SnCl₂) durch Anlagerung an die Ausgangsverbindung unter Bildung der Käfigverbindung **2**¹⁾.

*) Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der T. U. Braunschweig, Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig.



Es schien uns von Interesse zu untersuchen, ob dieser Abfangreaktion allgemeine Bedeutung zukommt und inwieweit die Bildung instabiler Stannylene den Aufbau weiterer Ring- und Käfigsysteme ermöglicht. Über unsere Ergebnisse bei der Reaktion von **1** mit *tert*-Butylamin sei nachfolgend berichtet.

Zur Bildung der Käfiggerüste SiN₂Sn₂N und Sn₃N₄

Das cyclische Stannylene **1** reagiert mit *tert*-Butylamin bei 50°C in Benzol nach Gleichung (3). Die Umsetzung ist nach ¹H-NMR-Spektrum und Produktanalyse quantitativ und wird wahrscheinlich über ein zunächst gebildetes Säure-Base-Addukt ablaufen. Das Amin **3** kann leicht von **4** durch Kondensation getrennt werden. Die Konstitution von **4** ergibt sich aus dem hochauflösten Massenspektrum sowie aus dem ¹H-NMR-Spektrum, das in Abb. 1 wiedergegeben ist. Bemerkenswert an diesem Spektrum sind die beiden Signale für die *tert*-Butylgruppen bei 1.27 und 1.44 ppm. Während das kleinere Signal bei 1.27 ppm von zwei Satelliten begleitet wird, die durch Kopplung der Wasserstoff-

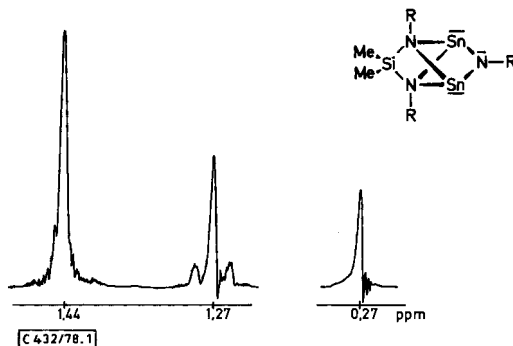
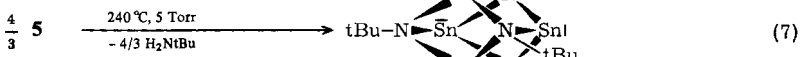
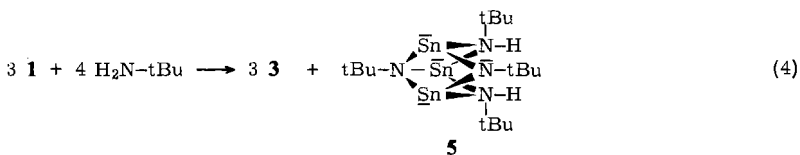
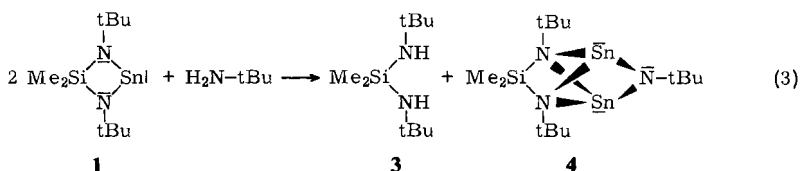


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von **4** in Benzol (R = *t*Bu)

atome mit den Zinn-Isotopen ^{117}Sn und ^{119}Sn zustandekommen, ist die entsprechende Kopplung beim größeren Signal nicht zu finden. Aus dem Integrationsverhältnis der Satellitensignale zum Hauptsignal von 33:67 folgt, daß zwei chemisch gleichwertige Zinnatome koppeln, entsprechend der natürlichen Häufigkeit von $2 \times (7.6\% \text{ } ^{117}\text{Sn} + 8.6\% \text{ } ^{119}\text{Sn})$. Das unterschiedliche Verhalten der beiden *tert*-Butylgruppen kann aus ihrer Stellung im Molekül erklärt werden. Während das Signal bei 1.27 ppm durch Kopplung über einen planaren Stickstoff (sp^2) aufgespalten ist, bleibt die Kopplung beim Gang über den pyramidalen vierbindigen Stickstoff (sp^3) aus. Aus dem Spektrum können wir daher direkt die *mm* (C_{2v})-Symmetrie des Moleküls **4** entnehmen. Die kryoskopische Molmassenbestimmung in Benzol bestätigt die Zusammensetzung ebenso wie das Massenspektrum. Mit **4** liegt somit ein weiterer Vertreter einer sehr kompakten Käfigverbindung vor, wie wir sie schon röntgenographisch bei **2** charakterisieren konnten¹⁾. Wie in der Einleitung bereits dargelegt, fungiert auch hier wieder das Ausgangsstannylen **1** als Abfangreagens von $\{\text{SnN}-t\text{Bu}\}$.

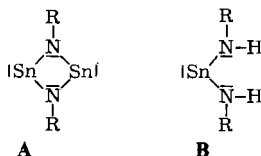
Es stellt sich natürlich die Frage, welches Produkt entstehen würde, wenn man entweder von vornherein das Molverhältnis *tert*-Butylamin zu **1** ändert oder aber **4** mit weiterem *tert*-Butylamin umsetzt. Beide Reaktionen (**4** und **5**) verlaufen eindeutig und führen zu identischen Produkten.



Die Zusammensetzung der neu entstehenden Verbindung **5** folgt aus dem Massenspektrum sowie der Molmassenbestimmung. Das ^1H -NMR-Spektrum besteht bei 60°C aus einem einzigen Signal, das bei Abkühlung aufspaltet. Die Struktur von **5** ist durch eine vollständige Röntgenstrukturbestimmung an Einkristallen ermittelt worden⁵⁾.

Hiernach handelt es sich um eine seco-norcubanartige Verbindung, wie in Gl. (4) dargestellt. Der Käfig, den man sich als einen Würfel vorstellen kann, dessen Ecken alternierend von Stickstoff- und Zinnatomen besetzt sind, ist an einer Stelle offen, wobei die sich ergebenden freien Valenzen am Stickstoffatom durch Wasserstoffatome abgesättigt sind.

In diesem Käfig **5** erreicht das Zinnatom – ebenso wie in der Käfig-Verbindung **4** – eine Stannat(II)-Konfiguration (8 Elektronen am Sn-Atom). Die Bildung dieser Einheit kann somit als Lewis-Säure-Lewis-Base-Reaktion von unabhängig nicht existierenden Baueinheiten, wie **A** und **B**, verstanden werden.



In beiden Käfigen **4** und **5** sind jedoch immer auch Stickstoffatome vorhanden, die nur dreibindig sind. Die Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von **5** könnte auf Bindungsfluktuationen im Molekül zurückzuführen sein, die vielleicht durch das eine nicht koordinierende Stickstoffatom ausgelöst werden. Eine genauere Klärung dieses Sachverhalts steht noch aus.

Darstellung und Struktur des tetrameren *tert*-Butyliminostannylens

Die Bildung eines Oligomeren $(\text{SnNtBu})_n$ wird bei der einfachen Umsetzung des Stannylens **1** mit *tert*-Butylamin nicht beobachtet. Offenbar verhindert die Anwesenheit von überschüssigem *tert*-Butylamin die Bildung des reinen Oligomeren bzw. könnten sterische Gründe zum Ausbleiben einer solchen Reaktion führen. Erst bei deutlich schärferen Reaktionsbedingungen gelingt es, den offenen Käfig $(\text{tBuN})_4\text{Sn}_3\text{H}_2$ vollends zu schließen: Ab 210°C in wenig Benzol kann die Umaminierung gemäß Gleichung (6) zu Ende geführt werden.

Bei dieser quantitativen Reaktion (6) entsteht erwartungsgemäß als weiteres Reaktionsprodukt das Amin **3**. Das Tetramere **6** läßt sich auch direkt durch Thermolyse von **5** bei 240°C und reduziertem Druck gewinnen, wobei als weiteres Produkt *tert*-Butylamin entsteht (Reaktionsgleichung 7). Bei 0.01 Torr sublimiert **6** in Form gelber Kristalle und kann auf diese Weise bequem gereinigt werden. Besonders interessant ist die Synthese von **6** durch Thermolyse von **4** in benzolischer Lösung bei 210°C im Bombenrohr: **4** geht dabei entsprechend Gleichung (8) quantitativ in vier Teile **1** und ein Molekül **6** über. Diese Reaktion ist, wenn man so will, die Umkehrung der Bildung von **4** und zeigt deutlich, daß man **4** als ein Addukt von $\{\text{SnN}-\text{tBu}\}$ an den Trihaptoliganden **1** verstehen kann (vgl. auch Lit.¹¹). Da es sich hierbei um eine Reaktion 1. Ordnung handelt⁶⁾, sollte kurzzeitig das Teilchen $\{\text{SnN}-\text{tBu}\}$ als Zwischenstufe auftreten, das aber sofort zum Tetrameren **6** oligomerisiert.

Zur Charakterisierung von **6** wurden Molmasse, hochaufgelöstes Massen- und ^1H -NMR-Spektrum herangezogen. Alle Daten sind im Einklang mit der Konstitutionsformel. Das ^1H -NMR-Signal von **6** ist sehr scharf und über einen Temperaturbereich

von -80 bis $+60^\circ\text{C}$ konstant in Form und Lage. Über röntgenographische Einkristallmethoden konnte außerdem die Elementarzelle und Raumgruppe bestimmt werden, die zusammen mit derjenigen von **5** in Tab. 1 wiedergegeben ist. Auffallend ist der nur unbedeutende Unterschied in den Volumina der Moleküle **5** und **6**.

Tab. 1. Gitterkonstanten und Raumgruppen von **5** und **6**

	$\text{Sn}_3(\text{NCMe}_3)_4\text{H}_2$ (5)	$\text{Sn}_4(\text{NCMe}_3)_4$ (6)
Raumgruppe	$Pa\ 3$	$P\ 2_1/c$
Gitterkonstanten [pm, $^\circ$]	$a = 1713.6$ (8)	$a = 1033$ (2) $b = 1458$ (8) $c = 1707$ (8) $\beta = 91.8$ (1)
Zellvolumen [pm ³]	$V = 5032 \cdot 10^6$	$V = 2570 \cdot 10^6$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 8$	$Z = 4$
röntgenographische Dichte [g/cm ³]	$D_x = 1.696$	$D_x = 1.962$

Diskussion

Die neuen molekularen Stickstoff-Zinn(II)-Käfige **4**, **5** oder **6**⁷⁾ verdanken ihre Existenz alle einem gemeinsamen Prinzip. Offensichtlich können sich Teilchen wie $\{\text{R}-\text{NSn}\}$ nicht analog zu Isonitrilen $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}|$ durch Ausbildung von Doppelbindungen stabilisieren, sondern erreichen eine Valenzabsättigung nur durch Oligomerisierung bzw. Anlagerung (siehe „Doppelbindungsregel“⁹⁾). Die beobachteten Reaktionen verlaufen teilweise ganz ähnlich wie bei den *N*-Alkyliminoalanen¹⁰⁾, wobei das zweiwertige Zinnatom die Funktion des Lewis-sauren Aluminiums übernimmt. Die entstehenden Käfige ähneln sich bei beiden Substanzklassen in Aufbau und Struktur. Bei genauerer Betrachtung ergeben sich jedoch auch wesentliche Unterschiede. Während in den tetrameren *N*-Alkyliminoalanen die Bindungswinkel in den Käfigen bei beiden Atomsorten Al und N nahe 90° liegen¹¹⁾, sind die entsprechenden Winkel bei den *N*-Alkyliminostannylenen stark unterschiedlich (am Sn-Atom 80° , am N-Atom etwa 100°)⁵⁾. Ringspannungen sollten bei den tetrameren Iminoalanen größer sein als bei den Iminostannylenen. Demzufolge weichen Iminoalane $[\text{R}-\text{NAl}-\text{R}']_n$ auch oft dieser Spannung aus, indem sich höhere Oligomere mit $n = 6, 7$ oder 8 bilden, in denen zumindest einige Winkel am Stickstoff und Aluminium deutlich über 100° liegen^{12, 13)}. Bei den Iminostannylenen konnten höhere Oligomere als Tetramere dagegen bisher noch nicht synthetisiert werden. Dies scheint auch nicht verwunderlich, da die günstigste Anordnung von Liganden um eine Stannat(II)-Spezies bei Bindungswinkeln von $80-90^\circ$ liegt¹⁴⁾.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser unter N_2 -Schutzgas in Stockschen Vakuumapparaturen durchgeführt. — ^1H -NMR-Spektren: Varian-60 MHz- bzw. Bruker-80 MHz-Gerät, δ -Werte positiv zu tieferem Feld gegenüber internem Tetramethylsilan, in Klammern Integrationswerte. — Hochaufgelöste Massenspektren: Varian-MAT-711-Gerät gegen PFK als Standard. — Wegen Empfindlichkeit der Substanzen befriedigten die $\text{C}, \text{H}, \text{N}$ -Analysen nicht. Die Sn-Werte wurden unter inerten Bedingungen titrimetrisch bestimmt.

1,3,5-Tri-tert-butyl-6,6-dimethyl-3-aza-1,5-diazonia-6-sila-2λ³,4λ³-distannatetricyclo[2.2.0.0^{2,5}]-hexan (4): Zu einer Lösung von 3.72 g (11.7 mmol) **1**²⁾ in 1.5 ml Benzol werden tropfenweise 0.6 ml (5.75 mmol) *tert*-Butylamin gegeben. Anschließend wird 4 h auf 70°C erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert **4** zusammen mit Spuren von **5**. Das sich bildende Amin **3** sowie überschüssiges **1** werden bei 30°C/0.01 Torr zusammen mit dem Lösungsmittel abkondensiert. Der Rückstand wird wieder in Benzol gelöst, und es wird fraktioniert kristallisiert. Die bereits aus stark verdünnter Lösung gewonnene Kristallfraktion, die hauptsächlich das wesentlich leichter kristallisierende **5** enthält, wird verworfen. In den weiteren Fraktionen isoliert man nach Einengen 2.38 g (80%) leicht gelbliche Kristalle von **4**. — Massenspektrum: ²⁸Si¹¹⁸Sn₂N₃C₁₃H₃₀ (M – 15) ber. 492.0241, gef. 492.0245. — ¹H-NMR (Benzol): δ = 0.27 (2.0), 1.27 (2.0), 1.27 (J_{Sn,H} = 2.3 Hz) (1.0), 1.44 (6.0) (vgl. auch Abb. 1).

C₁₄H₃₃N₃SiSn₂ (508.9) Ber. Sn 46.65 Gef. Sn 45.7 Molmasse 512 (kryoskop. in Benzol)

2,4,6,7-Tetra-tert-butyl-7-aza-2,4,6-triazonia-1λ³,3λ³,5λ³-tristannatetricyclo[3.1.1.0^{3,6}]-heptan (5): Zur Lösung von 3.72 g (11.7 mmol) **1** in 1.5 ml Benzol werden 1.53 ml (14.7 mmol) *tert*-Butylamin getropft, oder eine Lösung von 2.98 g (5.9 mmol) **4** in 2 ml Benzol wird mit 1.1 ml (9.9 mmol) *tert*-Butylamin versetzt. Nach 2stündigem Erhitzen der Lösungen auf 80–90°C kristallisiert beim Abkühlen reines **5**. Durch Abkondensieren mit dem Lösungsmittel und anschließende Destillation isoliert man 11.0 mmol (94%) desamins **3**¹⁵⁾. **5** wird aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 2.45 g (98%), hellgelbe Oktaeder, die bei 240°C schmelzen. — Massenspektrum: ¹¹⁸Sn₂¹²⁰SnN₄C₁₆H₃₈ (M) ber. 642.015, gef. 642.018. — ¹H-NMR (Benzol): bei 30°C: δ = 1.37 (≈ 3), 1.40 (≈ 1); bei 60°C: 1.38. — Kristalldaten siehe Tab. 1.

C₁₆H₃₈N₄Sn₃ (642.6) Ber. Sn 55.41 Gef. Sn 54.8 Molmasse 645 (kryoskop. in Benzol)

1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-1,3,5,7-tetraazonia-2λ³,4λ³,6λ³,8λ³-tetrastannatpentacyclo[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]-octan (6)

a) 3.72 g (11.7 mmol) **1** werden zusammen mit 7.52 g (11.7 mmol) **5** und 5 ml Benzol in einem Bombenrohr bei 210°C 48 h erhitzt. Beim Abkühlen wächst **6** in Form hellgelber Kristalle aus der Lösung. Nach Öffnen der Ampulle lassen sich 7.81 g (88%) **6** und durch fraktionierte Kondensation 2.02 g (85%) **3** isolieren.

b) 5.0 g (7.8 mmol) **5** werden bei 240°C/5 Torr trocken erhitzt. Nach Aufschmelzen der Festsubstanz sublimieren 4.94 g (83%) **6** in ein Sublimationsrohr, während 0.51 g (90%) *tert*-Butylamin in die Kühlfalle kondensieren und durch IR- und ¹H-NMR-Spektren identifiziert werden.

c) 2.5 g (4.9 mmol) **4** werden in einem Bombenrohr zusammen mit 3 ml Benzol 24 h bei 220°C erhitzt. 1.44 g (92%) **1** können bei 50°C/0.01 Torr als rote Flüssigkeit abkondensiert werden, während der Rückstand bei 240°C/0.01 Torr fast quantitativ als 0.85 g (91%) **6** absublimiert.

6: hellgelbe Kristalle, die sich bei 260°C ohne zu schmelzen zersetzen. — Massenspektrum: ¹²⁰Sn₄N₄C₁₆H₃₆ (M) ber. 763.9028, gef. 763.9029. — ¹H-NMR (Benzol): 1 Signal bei δ = 1.52. — Kristalldaten siehe Tab. 1.

C₁₆H₃₆N₄Sn₄ (759.25) Ber. Sn 62.53 Gef. Sn 62.0 Molmasse 762 (kryoskop. in Benzol)

Röntgenographische Charakterisierungen von 5 und 6: Nach obigem Verfahren dargestellte Einkristalle von **5** und **6** wurden in Mark-Röhrchen abgeschmolzen. Die Beugungsdiagramme wurden mit Buerger-Präzessionskameras der Firma Nonius/Delft auf Filmen festgehalten. Im Falle von **5** führte die kubische Laue-Klasse *m* 3 sowie die systematischen Auslöschungen *0kl* mit *k* = 2*n* + 1 eindeutig zur Raumgruppe *Pa* 3 (No. 205 Int. Tabl.¹⁶⁾). **6** kristallisiert nach den Aufnahmen hingegen monoklin, wobei die systematischen Auslöschungen *h0l* mit *l* = 2*n* + 1 sowie *0k0* mit *k* = 2*n* + 1 die Raumgruppe *P* 2₁/c (No. 14 Int. Tabl.¹⁶⁾) ergaben. Die Gitterkonstanten der beiden Kristalle sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Zahl der Formeleinheiten *Z* folgt aus Volumenbetrachtungen¹⁷⁾.

Literatur

- ¹⁾ V. Mitteil.: M. Veith, Chem. Ber. **111**, 2536 (1978).
²⁾ M. Veith, Angew. Chem. **87**, 287 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 263 (1975).
³⁾ M. Veith, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 7 (1978).
⁴⁾ M. Veith, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1 (1978).
⁵⁾ M. Veith, Veröffentlichung in Vorbereitung: R-Wert: 0.046 (793 Reflexe).
⁶⁾ M. Veith und R. Bachmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
⁷⁾ Zinn(II)-Sauerstoff-Käfige mit cubanartiger Struktur sind schon öfters im Festkörper postuliert worden und neuerdings von Nesper und v. Schnering⁸⁾ an $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ röntgenographisch nachgewiesen und charakterisiert worden.
⁸⁾ R. Nesper und H. G. von Schnering, Acta Crystallogr., Part A **34**, S. 158 (1978).
⁹⁾ L. D. Petit, Q. Rev., Chem. Soc. **25**, 1 (1975).
¹⁰⁾ H. Nöth und P. Wolfgardt, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 697 (1976).
¹¹⁾ G. Del Piero, M. Cesari, G. Dozzi und A. Mazzei, J. Organomet. Chem. **129**, 281 (1977).
¹²⁾ P. B. Hitchcock, J. D. Smith und K. M. Thomas, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1433.
¹³⁾ G. Del Piero, M. Cesari, G. Parego, S. Cucinella und E. Cernia, J. Organomet. Chem. **129**, 289 (1977).
¹⁴⁾ J. D. Donaldson, Prog. Inorg. Chem. **8**, 287 (1967).
¹⁵⁾ W. Fink, Helv. Chim. Acta **47**, 498 (1964).
¹⁶⁾ International Tables for X-ray Crystallography, Bd. I, Kynoch Press, Birmingham 1969.
¹⁷⁾ A. I. Kitaigorodsky, Molecular Crystals and Molecules, Academic Press, New York 1973.

[432/78]