

Alkoxistannate, II [1]

Tri(*tert*-butoxi)alkalistannate(II): Darstellung und Strukturen

Alkoxistannate, II [1]

Tri(*tert*-butoxi)alkalistannates(II): Synthesis and Structures

M. Veith* und R. Rösler

Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

Herrn Prof. Dr. H. H. Falius zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **41b**, 1071–1080 (1986); eingegangen am 12. Februar/17. März 1986

Synthesis, Polycyclic Compounds, Crystal Structure, Molecular Structure, X-Ray

Tri(*tert*-butoxi)alkalistannates ($M(O^tBu)_3Sn$, $M = Li, Na, K, Rb, Cs$) are obtained by reaction of alkali-*tert*-butanolates with tindi-*tert*-butoxide. If M equals Li or Na (**1**, **2**) molecular compounds are formed, which consist of two formula units. **1** crystallizes in a monoclinic cell (space group $P2_1/c$; $a = 966.5(3)$, $b = 1819(1)$, $c = 1014(1)$ pm, $\beta = 107.1(1)^\circ$, $Z = 4$); **2** is triclinic (space group $P\bar{1}$; $a = 1041(1)$, $b = 2046(1)$, $c = 1033(1)$ pm, $\alpha = 92.3(2)$, $\beta = 118.6(1)$, $\gamma = 108.3(3)^\circ$ and $Z = 4$). The molecules **1** and **2** are closely related structurally despite their different space groups. The common structural feature is a $Sn_2O_6M_2$ cage, which is built of two seco-norcubeane $Sn_2M_2O_3$ units, sharing a M_2O_2 four-membered ring. Characteristic distances are: **1**: $Sn-O = 209.3$, $Li-O = 193.0$ and 211.6 pm, **2**: $Sn-O = 210.5$, $Na-O = 227.4$ and 240.7 pm. The *tert*-butoxistannates of K , Rb and Cs (**3**, **4**, **5**) all crystallize in the orthorhombic crystal system, space group $P2_12_12_1$ (cell constants of **3**: $a = 1907(1)$, $b = 1060(1)$, $c = 896(1)$ pm, $Z = 4$). Contrary to the lithium- and sodium derivatives **3**, **4** and **5** have a polymeric structure. The one dimensional polymer consists of distorted trigonal bipyramidal SnO_3M "cages" (substituted at the oxygen atoms by *tert*-butyl groups), which align in a way to allow the metal atom to have a five-fold oxygen coordination. The tin atoms have trigonal pyramidal coordination. While the tin-oxygen bond lengths are essentially invariant (average value 206.7 pm), the potassium-oxygen distances range from $256.4(5)$ pm to $318.8(6)$ pm.

Einleitung

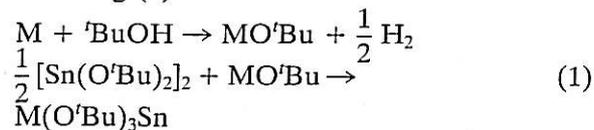
Metallalkoxide stellen Verbindungen dar, die neben dem Akzeptorzentrum des Metallatoms Sauerstoffatome besitzen, die als Elektronendonoren fungieren können. Die Assoziation der Metallalkoxide kann sehr vielfältig sein [2, 3] und hängt weitgehend von dem organischen Substituenten sowie dem Metallatom ab. *tert*-Butoxide der Alkalielemente K , Rb und Cs [4, 5, 6] sowie Thallium(I)methoxid [7] sind tetramer mit Cubanstruktur, Lithium-*tert*-butoxid ist hexamer [8].

In Analogie zu der Säure-Base-Reaktion von Thallium(I)-*tert*-butoxid mit Zinn-di-*tert*-butoxid, die zu einem Polycyclus mit einem fünfatomigen, verzerrten, trigonal-bipyramidalen Käfig $Tl(O^tBu)_3Sn$ führt [1], haben wir die *tert*-Butoxide der Alkalielemente Li , Na , K , Rb und Cs mit derselben Zinn(II)-Verbindung umgesetzt. Uns interessierte dabei in erster Linie, wie sich das fehlende freie Elektronen-

paar am Alkalimetallatom strukturell auswirken würde. Zur Charakterisierung der Produkte verwendeten wir neben analytischen Methoden vor allem die Röntgenstrukturanalyse.

Darstellung der Tri-*tert*-butoxistannate von Li , Na , K , Rb und Cs

Die Alkali-*tert*-butoxide, die leicht durch Umsetzung des Metalls mit *tert*-Butanol erhalten werden können, reagieren in inhomogener Phase mit einer Lösung von Zinn-di-*tert*-butoxid in Diethylether gemäß Gleichung (1).



$M = Li$ (**1**), Na (**2**), K (**3**), Rb (**4**), Cs (**5**).

Die hohe Reaktionsneigung der Komponenten kann aus dem raschen Auflösen der in Diethylether unlöslichen Alkali-*tert*-butoxide abgelesen werden. Während die Produkte **1** und **2** erst beim Einengen der Lösung kristallisieren, sind die Verbindungen **3**,

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. M. Veith.

	Assoziations- grad in Lösung	Fp (°C)	Löslichkeit in		¹ H-NMR δ (ppm) in Benzol	D _x (g/cm ³)
			Benzol	Ether		
Li(O ^t Bu) ₃ Sn (1)	dimer	90	gut	sehr gut	1,50	1,34
Na(O ^t Bu) ₃ Sn (2)	dimer	94	gut	sehr gut	1,41	1,34
K(O ^t Bu) ₃ Sn (3)	unbekannt	234	mäßig	gut	1,31	1,38
Rb(O ^t Bu) ₃ Sn (4)	unbekannt	270	mäßig	gut	1,31	1,48
Cs(O ^t Bu) ₃ Sn (5)	unbekannt	277	mäßig	gut	1,41	1,63

Tab. I. Einige Daten der Alkali-*tert*-butoxistannate 1–5.

4 und 5 wesentlich weniger löslich und fallen daher nach kurzer Zeit aus.

In Tab. I sind neben einigen physikalischen Konstanten von 1–5 auch die auffälligen unterschiedlichen Lösungseigenschaften angegeben. Wie weiter unten zu sehen, korreliert das Lösungsverhalten von 1–5 mit der jeweiligen Struktur. Neben diesem Unterschied sei auch auf die ähnlichen Festpunkte von 1 und 2 verwiesen, die deutlich von denjenigen der Verbindungen 3–5 unterschiedlich sind. Auch sind die Verbindungen 1 und 2 unter reduziertem Druck flüchtig, während 3–5 bis 130 °C/10⁻³ Torr nicht sublimieren.

Die ¹H-NMR-Spektren der in Benzol gelösten Verbindungen bestehen nur aus jeweils einem Singulett. Dieser Befund ist im Zusammenhang mit den Kristallstrukturen interessant, da in allen gefundenen Strukturen unterschiedliche *tert*-Butoxi-Gruppen auftreten, die zu mindestens zwei Singulett-Anlaß geben sollten. Man muß daher annehmen, daß in Lösung die Polycyclen eine rasche intra- oder intermolekulare Ligandenumorientierung erleiden. NMR-Spektren in Abhängigkeit der Temperatur konnten wir wegen der Schwerlöslichkeit von 3–5 jedoch nicht durchführen. Wie Molmassenbestimmungen an 1 und 2 zeigen, liegen in Lösung ebenso wie im Kristall (siehe folgendes Kapitel) Dimere vor.

Röntgenstrukturanalysen an 1, 2 und 3

Strukturbestimmungen

Einkristalle von 1, 2 und 3 erhielten wir durch Abkühlen gesättigter Lösungen in Toluol. Die Elementarzellen wurden über Filmmethoden mit Hilfe von Weißenberg- und Buerger-Kameras erhalten; die ge-

nauen Gitterkonstanten wurden durch Diffraktometermessungen bestimmt. Alle wesentlichen Daten zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. II zusammengestellt. Während die Strukturen von 1 und 3

Tab. II. Kristall- und Strukturbestimmungsdaten von [Li(O^tBu)₃Sn]₂ (1), [Na(O^tBu)₃Sn]₂ (2) und [K(O^tBu)₃Sn] (3)*.

1: C₂₄H₅₄Li₂O₆Sn₂ (689,95), monoklin, Raumgruppe: P2₁/c, *a* = 966,5(3), *b* = 1819(1), *c* = 1014(1) pm, β = 107,1(1)°, *V* = 1704 · 10⁶ pm³; *Z* = 4; μ(MoK_α) = 13,71 cm⁻¹.

R-Wert: 0,043; 2499 „beobachtete“ und 340 „unbeobachtete“ (<3σ) Reflexe, 154 Parameter.

Gewichtungsschema: *W* = 1/(σ_F² + 0,00716 · *F*²)

2: C₂₄H₅₄Na₂O₆Sn₂ (722,06), triklin, Raumgruppe: P1̄, *a* = 1041(1), *b* = 2046(1), *c* = 1033(1) pm, α = 92,3(2), β = 118,6(1), γ = 108,3(3)°, *V* = 1783 · 10⁶ pm³; *Z* = 2 (Dimere), μ(MoK_α) = 13,35 cm⁻¹.

R-Wert: 0,050; 4800 „beobachtete“ und 1027 „unbeobachtete“ (<3σ) Reflexe, 327 Parameter.

Gewichtungsschema: *W* = 1/(σ_F² + 0,00127 · *F*²)

3: C₁₂H₂₇KO₃Sn (377,14), orthorhombisch, Raumgruppe: P2₁2₁2₁, *a* = 1907(1), *b* = 1060(1), *c* = 896(1) pm, *V* = 1810 · 10⁶ pm³; *Z* = 4, μ(MoK_α) = 15,23 cm⁻¹.

R-Wert: 0,045; 2756 „beobachtete“ und 295 „unbeobachtete“ (<3σ) Reflexe, 154 Parameter.

Gewichtungsschema: *W* = 1/(σ_F² + 0,0155 · *F*²)

Datensammlung: Vierkreisdiffraktometer (Stoe, Darmstadt) Graphitmonochromator, MoK_α-Strahlung, LP-Korrektur.

Strukturbestimmung: bei allen drei Strukturen mit der Schweratommethode.

Programme: SHELX-76 [22], ORTEP [23]

Rechner: IBM – TU Braunschweig

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim FIZ, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51856, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

ohne Schwierigkeiten bestimmt werden konnten, mußten wir zur Lösung der Kristallstruktur von **2** eine Fehlordnung des Schweratoms (Zinn) berücksichtigen*. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in den Tabn. III–V enthalten.

* Die Probe auf das korrekte Enantiomere bei **3** ist schwierig zu führen, da eine Pseudo-Spiegelebene u. a. durch die Zinn- und Kaliumatome der Struktur verläuft (Abb. 3 bzw. Tab. V), und wurde daher nicht weiter verfolgt.

Tab. III. Ortskoordinaten und die aus den u_{ij} -Werten nach [24] berechneten B-Werte des Temperaturfaktors ($\exp(-B \sin^2 \theta/\lambda^2)$) von **1**.

Atom	x/a	y/b	z/c	B (10^4 pm^2)
Sn	0,1981(0)	0,4960(0)	0,4301(0)	3,54(3)
Li	0,4991(8)	0,4322(5)	0,4575(10)	3,9(3)
O(1)	0,3090(3)	0,5942(2)	0,4294(3)	3,6(1)
O(2)	0,3887(3)	0,4753(2)	0,5899(3)	3,6(1)
O(3)	0,3103(3)	0,4319(2)	0,3237(3)	3,5(1)
C(1)	0,2334(6)	0,6625(3)	0,3956(6)	4,8(2)
C(2)	0,3741(6)	0,4521(3)	0,7201(5)	4,4(2)
C(3)	0,2387(6)	0,3798(3)	0,2213(6)	4,6(2)
C(11)	0,1313(8)	0,6590(5)	0,2512(8)	6,5(3)
C(12)	0,1502(8)	0,6789(5)	0,5024(7)	6,8(3)
C(13)	0,3506(7)	0,7225(4)	0,4027(10)	7,6(4)
C(21)	0,5239(6)	0,4403(4)	0,8174(5)	5,1(3)
C(22)	0,2980(11)	0,5113(5)	0,7762(9)	7,3(4)
C(23)	0,2897(9)	0,3798(5)	0,6999(8)	8,0(4)
C(31)	0,1749(9)	0,3183(5)	0,2914(11)	8,1(4)
C(32)	0,3528(7)	0,3474(4)	0,1578(8)	6,8(3)
C(33)	0,1212(8)	0,4210(5)	0,1055(7)	8,4(4)

Tab. IV. Ortskoordinaten und die aus den u_{ij} -Werten nach [24] berechneten B-Werte des Temperaturfaktors ($\exp(-B \sin^2 \theta/\lambda^2)$) von **2**.

Atom	x/a	y/b	z/c	B (10^4 pm^2)
Sn(1)*	0,0334(1)	0,0416(1)	0,2303(1)	6,87(4)
Na(1)	-0,1628(3)	0,0012(1)	0,4230(3)	7,1(1)
O(11)	0,2310(5)	0,0785(2)	0,4510(5)	7,5(3)
O(12)	-0,0411(5)	-0,0458(2)	0,3145(5)	8,1(3)
O(13)	-0,1047(5)	0,0782(2)	0,2885(5)	8,8(3)
C(11)	0,3855(7)	0,1208(4)	0,4811(7)	9,0(5)
C(12)	-0,1015(7)	-0,1150(3)	0,2268(7)	7,6(4)
C(13)	-0,1814(7)	0,1224(4)	0,2113(7)	8,4(5)
C(111)	0,5001(8)	0,1289(5)	0,6475(9)	11,3(7)
C(112)	0,4335(10)	0,0819(7)	0,3956(10)	19(1)
C(113)	0,3858(10)	0,1904(5)	0,4440(11)	18(1)
C(121)	-0,1455(9)	-0,1667(4)	0,3170(8)	11,0(6)
C(122)	-0,2524(10)	-0,1290(5)	0,0741(9)	12,3(9)
C(123)	0,0277(9)	-0,1269(4)	0,2083(10)	16,5(9)
C(131)	-0,0590(11)	0,1923(5)	0,2416(11)	20(1)
C(132)	-0,2820(10)	0,0893(6)	0,0385(9)	19(1)
C(133)	-0,2899(11)	0,1264(7)	0,2678(9)	20(1)
Sn(11)*	0,1380(4)	0,1601(2)	0,5171(4)	7,3(2)

Tab. IV. Fortsetzung.

Atom	x/a	y/b	z/c	B (10^4 pm^2)
Sn(2)*	0,2503(1)	0,4668(1)	-0,0412(1)	6,86(3)
Na(2)	0,0904(3)	0,5016(1)	0,1659(3)	7,4(1)
O(21)	0,0152(5)	0,4258(2)	-0,2177(4)	7,3(3)
O(22)	0,1913(5)	0,5503(2)	0,0055(5)	7,3(3)
O(23)	0,2003(5)	0,4303(2)	0,1231(5)	6,9(3)
C(21)	-0,0403(7)	0,3781(4)	-0,3533(7)	7,5(4)
C(22)	0,2956(7)	0,6213(4)	0,0355(6)	8,0(4)
C(23)	0,2801(7)	0,3909(3)	0,2200(7)	8,1(4)
C(211)	-0,2112(9)	0,3701(5)	-0,4647(8)	20,2(9)
C(212)	-0,0358(11)	0,3066(4)	-0,3145(9)	11,0(8)
C(213)	0,0575(10)	0,4065(6)	-0,4228(9)	12(1)
C(221)	0,2220(8)	0,6699(3)	0,0676(9)	15,4(7)
C(222)	0,3159(11)	0,6357(5)	-0,0960(9)	11,7(9)
C(223)	0,4591(9)	0,6367(5)	0,1755(10)	13,0(9)
C(231)	0,2393(10)	0,3200(4)	0,1277(9)	15,3(9)
C(232)	0,2224(9)	0,3807(5)	0,3302(8)	10,9(7)
C(233)	0,4634(8)	0,4366(6)	0,3044(9)	15,8(8)
Sn(22)*	0,0455(9)	0,6578(4)	0,0672(9)	6,5(6)

* Besetzungszahlen: Sn(1) = 0,857, Sn(11) = 0,143, Sn(2) = 0,952, Sn(22) = 0,048.

Tab. V. Ortskoordinaten und die aus den u_{ij} -Werten nach [24] berechneten B-Werte des Temperaturfaktors ($\exp(-B \sin^2 \theta/\lambda^2)$) von **3**.

Atom	x/a	y/b	z/c	B (10^4 pm^2)
Sn	0,12310(3)	0,16014(5)	0,12856(5)	4,06(3)
K	0,2537(1)	0,0046(2)	-0,1000(2)	4,81(7)
O(1)	0,1442(3)	-0,0286(5)	0,1660(7)	4,7(2)
O(2)	0,2296(3)	0,1750(5)	0,1728(6)	4,6(2)
O(3)	0,1431(3)	0,1422(6)	-0,0964(6)	4,5(2)
C(1)	0,0900(6)	-0,1167(10)	0,197(1)	5,8(4)
C(2)	0,2643(6)	0,2938(9)	0,197(1)	5,7(4)
C(3)	0,1039(5)	0,1948(9)	-0,218(1)	4,9(4)
C(11)	0,124(1)	-0,247(1)	0,197(2)	10(1)
C(12)	0,0344(7)	-0,114(2)	0,080(2)	8,6(7)
C(13)	0,0579(9)	-0,089(1)	0,349(1)	9,2(8)
C(21)	0,258(2)	0,377(2)	0,071(2)	15(2)
C(22)	0,3431(9)	0,263(2)	0,204(3)	12(1)
C(23)	0,241(2)	0,340(2)	0,348(2)	18(2)
C(31)	0,106(1)	0,338(1)	-0,207(2)	11(1)
C(32)	0,0300(6)	0,133(2)	-0,223(2)	11(1)
C(33)	0,1433(8)	0,152(1)	-0,355(1)	7,7(6)

Diskussion der Strukturen

Die Molekülstrukturen von **1**, **2** und **3**

In den Abb. 1, 2 und 3 sind die Molekülstrukturen der Tri(*tert*-butoxi)alkalistanate dargestellt. Während das Lithium- und das Natrium-Derivat strukturell eng miteinander verwandt sind, unterscheidet sich das Kalium-Derivat grundlegend. Die Kristallstrukturen von **1** und **2** enthalten molekulare,

polycyclische isolierte Einheiten, die aus dem Doppelten der einfachen Summenformel bestehen. In der Kristallstruktur von **3** andererseits sind die Formeleinheiten $K(O^tBu)_3Sn$ entlang einer 2_1 -Achse angeordnet, was zur Bildung polymerer Stränge führt, in denen die Kaliumatome von 5 Sauerstoffatomen koordiniert sind. Methylgruppen hüllen die Polymeren wie eine „Haut“ ein, so daß zwischen den eindimensionalen Gebilden nur van-der-Waals-Kräfte wirksam sind. Die Anordnung der Stränge folgt weitgehend einer hexagonal dichtesten Packung von „Zylindern“ (Abstände zwischen den „Zylindern“: 1060 und 1091 pm, Winkel: $58,14^\circ$ und $2 \times 60,93^\circ$).

In den Verbindungen **1** und **2** bilden die Atome Li, O und Sn bzw. Na, O und Sn einen Polycyclus, der wie folgt beschrieben werden kann: an ein zentrales M_2O_2 -Vierteck ($M = Li$ oder Na), dessen Mittelpunkt mit dem Inversionszentrum des Moleküls zusammenfällt, sind zwei gewinkelte O-Sn-O-Gruppierungen gebunden: es resultieren insgesamt fünf an zwei bzw. vier Kanten verknüpfte Vierringe. Da die Ausrichtung der Vierringe zueinander nahezu orthogonal ist, ergibt sich ein Gebilde, das man von zwei Würfeln ableiten kann, die eine gemeinsame Fläche besitzen (M_2O_2) und denen man jeweils eine Ecke entfernt hat (Seco-Norcupane). Alle Sauerstoffatome besitzen als weitere Liganden *tert*-Butylgruppen, die untereinander eine maximale Entfernung anstreben. Während die Zinnatome allesamt eine trigonal pyramidale Umgebung haben, sind die Lithium- bzw. Natriumatome vierfach und stark asymmetrisch koordiniert. Die Sauerstoffatome treten drei- bzw. vierfach koordiniert auf. In den Tabn. VI und VII sind die Abstände und Winkel zwischen den Atomen der Polycyclen **1** und **2** wiedergegeben. Die Verbindung **2** enthält in der Kristallstruktur zwei kristallographisch unabhängige, aber strukturell weitgehend gleiche Moleküle (unterschieden durch Sn(1), Na(1) bzw. Sn(2), Na(2) usw.). Alle Moleküle **1**, **2** (Sn(1)) und **2'** (Sn(2)) besitzen ein kristallographisches Inversionszentrum; die Abweichung von der höheren Punktsymmetrie C_{2h} ($2/m$) ist bei allen gleich gering (die Pseudo-Zweizählige-Achse verläuft durch die Atome Li, Li' bzw. Na(1), Na(1') oder Na(2), Na(2')), so daß man den „freien“ Molekülen diese Symmetrie sicher zuschreiben muß. Das hier gefundene polycyclische Gebilde der beiden Seco-Norcupaneinheiten, die eine gemeinsame Fläche besitzen, ist bei Metallalkoxiden ein häufig vorkommendes Strukturprinzip: so bildet $[Ti(OMe)_4]_4$

[9] eine ähnliche Anordnung von Metall- und Sauerstoffatomen, und bei $[BuSn(OMe)_3]_4$ [10] sowie $Fe_4Cl_6(OMe)_6 \cdot 4 MeOH$ [11] wird eine derartige vermutet.

Obwohl die beiden Moleküle **1** und **2** denselben $Sn_2M_2O_6$ -Polycyclus bilden, unterscheiden sie sich doch deutlich in Details. Die Zinnatome sind jeweils von drei Sauerstoffatomen umgeben in etwa gleichem Abstand (siehe Tabn. VI und VII), aber die Bindungswinkel innerhalb der Vierringe fallen bei **1** deutlich spitzer aus als bei **2**, wohingegen der O(1)-Sn-O(3)-Winkel in **1** stumpfer ist als der entsprechende in **2**. Verglichen mit $Ti(O^tBu)_3Sn$ [1] sind die Zinn-Sauerstoffabstände in beiden Molekülen um etwa 6–8 pm verlängert. Besonderes Interesse verdienen die Koordinationsgeometrien der Alkaliatome Li und Na: sie leiten sich eher von einer „ ψ -trigonalen Bipyramide“ ab, als von einem Tetraeder. Während bei **1** der Winkel O(3)-Li-O(1') mit $164,1^\circ$ noch deutlich von der Linearität abweicht, ordnen sich die entsprechenden Atome in **2**,

Tab. VI. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) im Molekül $[Li(O^tBu)_3Sn]_2$ (**1**).

Sn-O(1)	208,4(3)	O(1)-Sn-O(2)	79,7(1)
Sn-O(2)	209,9(3)	O(1)-Sn-O(3)	97,6(1)
Sn-O(3)	209,5(3)	O(2)-Sn-O(3)	80,1(1)
Li-O(2)	209,8(10)	O(2)-Li-O(3)	84,1(3)
Li-O(3)	192,6(8)	O(2)-Li-O(1')	107,0(3)
Li-O(1')	193,3(8)	O(2)-Li-O(2')	103,7(3)
Li-O(2')	213,3(10)	O(3)-Li-O(1')	164,1(3)
O(1)-C(1)	143,2(6)	O(3)-Li-O(2')	106,4(3)
O(2)-C(2)	143,1(6)	O(1')-Li-O(2')	82,4(3)
O(3)-C(3)	142,6(5)	C(1)-O(1)-Sn	121,3(3)
		C(1)-O(1)-Li'	133,7(3)
		Sn-O(1)-Li'2	100,9(3)
Mittelwerte:		C(2)-O(2)-Sn	117,6(3)
<i>tert</i> -Butylgruppen		C(2)-O(2)-Li	133,4(4)
C-C	154(2)	C(2)-O(2)-Li'	129,4(4)
O-C-C	108,5(9)	Sn-O(2)-Li	93,9(3)
C-C-C	110(1)	Sn-O(2)-Li'	94,2(3)
		Li-O(2)-Li'	76,3(3)
		C(3)-O(3)-Sn	122,1(3)
		C(3)-O(3)-Li	132,1(4)
		Sn-O(3)-Li	99,4(3)
Nichtbindende Abstände (pm):		intramolekular	
		Li-Li	261(2)
		Sn-Sn'	559
		intermolekular	
		Sn-Sn'	446
Kürzester Abstand von Methylgruppen:		C-C	385

Tab. VII. Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) im Molekül $[\text{Na}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}]_2$ (**2**).

Sn(1)–O(11)	209,5(3)	O(11)–Sn(1)–O(12)	83,5(2)
Sn(1)–O(12)	211,0(5)	O(11)–Sn(1)–O(13)	93,5(2)
Sn(1)–O(13)	211,1(6)	O(12)–Sn(1)–O(13)	83,4(2)
Na(1)–O(12)	241,4(7)	O(12)–Na(1)–O(13)	73,6(2)
Na(1)–O(13)	227,1(6)	O(13)–Na(1)–O(11')	177,6(2)
Na(1)–O(11')	227,6(6)	O(13)–Na(1)–O(12')	108,9(2)
Na(1)–O(12')	239,9(7)	O(12)–Na(1)–O(11')	106,4(2)
O(11)–C(11)	143,3(8)	O(12)–Na(1)–O(12')	103,1(2)
O(12)–C(12)	141,9(7)	O(11')–Na(1)–O(12')	73,5(2)
O(13)–C(13)	141,2(9)	C(11)–O(11)–Sn(1)	121,7(4)
		C(11)–O(11)–Na(1')	129,0(4)
		Sn(1)–O(11)–Na(1')	103,4(4)
Mittelwerte:		C(12)–O(12)–Sn(1)	118,8(4)
<i>tert</i> -Butylgruppen		C(12)–O(12)–Na(1)	127,2(5)
C–C	153(1)	C(12)–O(12)–Na(1')	126,7(5)
O–C–C	109(1)	Sn(1)–O(12)–Na(1)	98,5(2)
C–C–C	110(2)	Sn(1)–O(12)–Na(1')	98,9(2)
		Na(1)–O(12)–Na(1')	76,9(5)
		C(13)–O(13)–Sn(1)	123,1(5)
		C(13)–O(13)–Na(1)	130,3(5)
		Sn(1)–O(13)–Na(1)	103,1(2)
Intramolekulare nichtbindende Abstände:			
Sn(1)–Sn(1')	618	Sn(1)–Na(1)	343
Sn(11)–Sn(11')	619	Sn(11)–Na(1)	343
Na(1)–Na(1')	299	Sn(11)–Na(1')	345
Intermolekulare nichtbindende Abstände:			
Sn(1)–Sn(1')	463, kürzester Abstand von Methylgr.: 360		
Sn(2)–O(21)	208,0(3)	O(21)–Sn(2)–O(22)	83,3(2)
Sn(2)–O(22)	210,0(5)	O(21)–Sn(2)–O(23)	94,8(2)
Sn(2)–O(23)	210,0(5)	O(22)–Sn(2)–O(23)	83,3(2)
Na(2)–O(22)	244,6(7)	O(22)–Na(2)–O(23)	72,6(2)
Na(2)–O(23)	226,1(6)	O(23)–Na(2)–O(21')	178,1(2)
Na(2)–O(21')	228,6(6)	O(23)–Na(2)–O(22')	108,9(2)
Na(2)–O(22')	240,3(7)	O(22)–Na(2)–O(21')	108,5(2)
O(21)–C(21)	141,7(8)	O(22)–Na(2)–O(22')	103,5(2)
O(22)–C(22)	142,6(7)	O(21')–Na(2)–O(22')	72,6(2)
O(23)–C(23)	142,5(9)	C(21)–O(21)–Sn(2)	123,3(5)
		C(21)–O(21)–Na(2')	130,8(5)
		Sn(2)–O(21)–Na(2')	103,5(5)
Mittelwerte:		C(22)–O(22)–Sn(2)	119,0(5)
<i>tert</i> -Butylgruppen		C(22)–O(22)–Na(2)	125,9(4)
C–C	153(2)	C(22)–O(22)–Na(2')	127,8(4)
O–C–C	109(2)	Sn(2)–O(22)–Na(2)	98,4(2)
C–C–C	110(1)	Sn(2)–O(22)–Na(2')	99,1(2)
		Na(2)–O(22)–Na(2')	76,5(5)
		C(23)–O(23)–Sn(2)	122,1(5)
		C(23)–O(23)–Na(2)	128,9(5)
		Sn(2)–O(23)–Na(2)	104,4(2)
Intramolekulare nichtbindende Abstände:			
Sn(2)–Sn(2')	619	Sn(2)–Na(2)	345
Sn(22)–Sn(22')	621	Sn(22)–Na(2')	343
Na(2)–Na(2')	300	Sn(22)–Na(2)	341
Intermolekulare nichtbindende Abstände:			
Sn(2)–Sn(2')	456, kürzester Abstand von Methylgr.: 380		

O(13)–Na(1)–O(11') bzw. O(23)–Na(2)–O(21'), fast auf einer Geraden an. Diese extremen Verzerrungen im Vergleich zum Tetraeder entstehen offenbar durch Abstoßungskräfte zwischen gleichgeladenen Metallatomen Li und Li' sowie Na(1)/Na(1') bzw. Na(2)/Na(2'), die sich sehr nahe kommen: 261 bzw. 299,5 pm. Diese kurzen Abstände sind für Li- und Na-Kationen nicht ungewöhnlich; so findet man Li–Li-Abstände in LiOMe von 251 pm [12] und Na–Na-Abstände in NaOMe von 307 pm [13]. Auch aus anderen Strukturdetails in **1** und **2** folgt, daß über das Inversionszentrum offenbar keine bindenden Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen bestehen: die Winkel O(1)–Sn–O(3), O(11)–Sn(1)–O(13) und O(21)–Sn(2)–O(23) sind für trigonal koordinierte Zinnatome außergewöhnlich groß [14]. Abstände der Lithium- und Natriumatome zu den Sauerstoffatomen fallen in zwei Kategorien: kurze Abstände treten jeweils zu den dreifach koordinierten Sauerstoffatomen auf, deutlich längere zu den vierfach koordinierten, was der Erwartung entspricht. Die kleineren Werte vergleichen sich gut mit den bei den Methoxy-Verbindungen gefundenen [12, 13].

Beim Übergang von Li bzw. Na zu K, Rb und Cs nimmt der Atomradius drastisch zu [15], und damit auch das Bestreben dieser Elemente, höhere Koordinationszahlen als 4 einzunehmen. Das für die leichteren Elemente verwirklichte Prinzip der Koordinationsabsättigung durch einfaches Dimerisieren der Formeleinheiten $\text{M}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$, wie bei **1** und **2**, ist bei **3** nicht mehr möglich. Die höhere Koordinationszahl ist nur noch durch ein Polymerisieren der $\text{M}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$ -Baugruppen erreichbar, was zu einer nahezu linearen Anordnung äquidistanter Kaliumatome führt (Abb. 3). Die Koordinationssphäre um das Kaliumatom ist außergewöhnlich verzerrt mit Winkeln zwischen 51 und 173° (vgl. auch Tab. VIII), betrachtet man nur die Sauerstoffatome O(1), O(2), O(3), O(1') und O(2'). Das Polyeder läßt sich von einem stark verzerrten Oktaeder ableiten, dem eine Ecke fehlt. Die an dieser Stelle auftretende Lücke wird von der Methylgruppe des Atoms C(33') eingenommen. Wie bei **1** und **2** treten die kürzesten Abstände zwischen den Kaliumatomen und denjenigen Sauerstoffatomen auf, die nur dreifach koordiniert sind (O(3)), während zu den vierfach koordinierten Atomen O(1) und O(2) längere Werte gefunden werden (Tab. VIII). Die Geometrien und Abstände um die Zinnatome sind mit denjenigen bei **1** und **2**

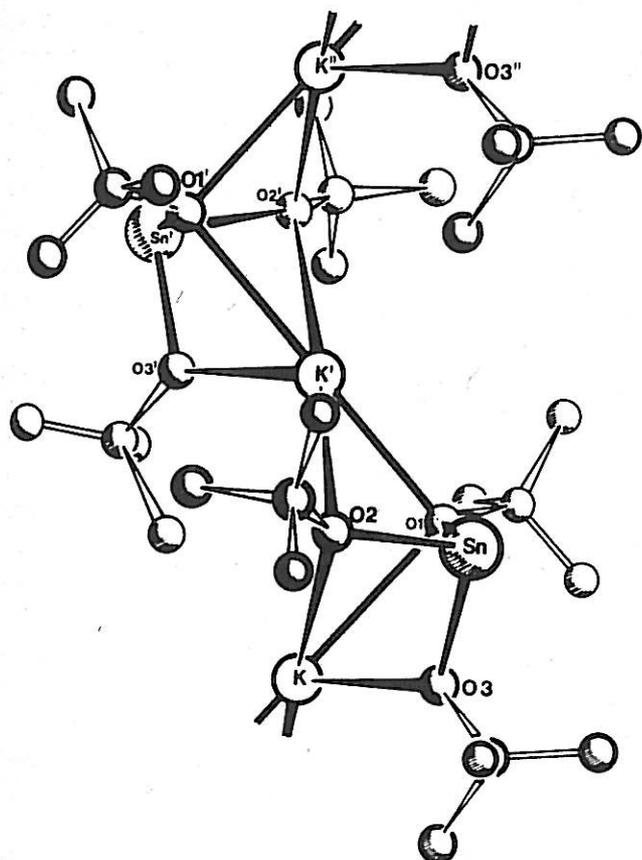


Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **3**. Die einfach gestrichelten Atome gehen mittels einer 2_1 -Operation aus den ungestrichelten hervor, während die zweifach gestrichelten zu den ungestrichelten translatorisch identisch sind (c -Achse). Der Abstand $K \cdots K'$ beträgt 448 pm, der Winkel $K-K'-K'' = 175,6^\circ$.

vergleichbar, wobei jedoch auffällt, daß mehr Ähnlichkeit zu dem Molekül $Tl(O^tBu)_3Sn$ [1] vorliegt.

Besonders aufschlußreich ist es, letzteres Molekül mit **3** bzw. dem Rubidium- und Caesiumhomologen zu vergleichen, die alle isotyp kristallisieren (siehe exp. Teil). $Tl(O^tBu)_3Sn$ unterscheidet sich von $Cs(O^tBu)_3Sn$ dadurch, daß das Metallatom zwei Elektronen mehr besitzt, die sich jedoch nicht an einer Bindung beteiligen. Während $Tl(O^tBu)_3Sn$ eine typische Molekülstruktur bildet, mit nur dreifach koordiniertem Thalliumatom [1], baut das Caesiumderivat einen Festkörper auf, in dem das auffallende Element die Koordinationszahlerweiterung am einwertigen Metallatom ist. Nimmt man die Methylgruppe des Atoms C(33') in die Sphäre von K (bzw. Rb und Cs) mit auf, so ergibt sich eine weitgehend isotrope Umgebung (trotz unterschiedlicher Abstände). Im Falle der Verbindung $Tl(O^tBu)_3Sn$ ist die Koordination um das Metallatom eindeutig asym-

Tab. VIII. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) im Molekül $K(O^tBu)_3Sn$ (**3**).

Sn-O(1)	206,7(6)	O(1)-Sn-O(2)	81,5(2)
Sn-O(2)	207,4(5)	O(1)-Sn-O(3)	91,9(2)
Sn-O(3)	206,1(5)	O(2)-Sn-O(3)	90,7(2)
K-O(1)	318,8(6)	O(1)-K-O(2)	51,1(1)
K-O(2)	307,4(6)	O(1)-K-O(3)	61,0(2)
K-O(3)	256,4(5)	O(2)-K-O(3)	62,1(2)
K'-O(1)	287,2(5)	O(1)-K'-O(1')	177,9(2)
K'-O(2)	280,5(5)	O(1)-K'-O(2')	129,0(2)
		O(1)-K'-O(3')	121,1(2)
O(1)-C(1)	142(1)	O(2)-K'-O(1')	122,8(2)
O(2)-C(2)	144(1)	O(2)-K'-O(2')	173,1(2)
O(3)-C(3)	143(1)	O(2)-K'-O(3')	119,2(2)
		O(1')-K-O(2')	56,9(2)
Mittelwerte:		C(1)-O(1)-Sn	121,7(6)
tert-Butylgruppen		C(1)-O(1)-K	134,1(5)
C-C	151(3)	C(1)-O(1)-K'	114,0(5)
O-C-C	109(3)	Sn-O(1)-K	84,2(2)
C-C-C	110(4)	Sn-O(1)-K'	99,5(2)
		K-O(1)-K'	95,3(3)
		C(2)-O(2)-Sn	123,1(6)
		C(2)-O(2)-K	124,4(5)
		C(2)-O(2)-K'	115,6(5)
		Sn-O(2)-K	87,1(2)
		Sn-O(2)-K'	101,4(2)
		K-O(2)-K'	99,3(3)
		C(3)-O(3)-Sn	127,6(5)
		C(3)-O(3)-K	129,9(5)
		Sn-O(3)-K	102,5(2)

metrisch. Es liegt nahe, diesen Effekt auf das einsame Elektronenpaar am Thalliumatom zurückzuführen. Wir meinen mit dem hier vorgestellten Strukturvergleich, einen kristallchemischen Nachweis zur stereochemischen Wirksamkeit einsamer Elektronenpaare an schweren Hauptgruppenelementen geführt zu haben (vgl. auch [16]). Im übertragenen Sinne führt das „Hinzufügen“ eines einsamen Elektronenpaares an das Caesiumatom in $Cs(O^tBu)_3Sn$ zu einem Thalliumatom in $Tl(O^tBu)_3Sn$, wobei eine Koordinationszahlverringerung auftritt (von $5(6) \rightarrow 3$) verbunden mit einem Strukturwechsel von einem Koordinationspolymeren zu einer van-der-Waals-Packung monomerer Einheiten.

Zur Packung der Moleküle in den Kristallstrukturen von **1** und **2**

In Abb. 4 ist die Anordnung der Moleküle wiedergegeben, wie sie sich bei Betrachtung aus [010] darstellt. Die Punkte in der Abbildung geben die Lagen der Schwerpunkte der Moleküle in $y=1/2$ wieder. Man kann aus dieser Skizze die (weitgehend) hexa-

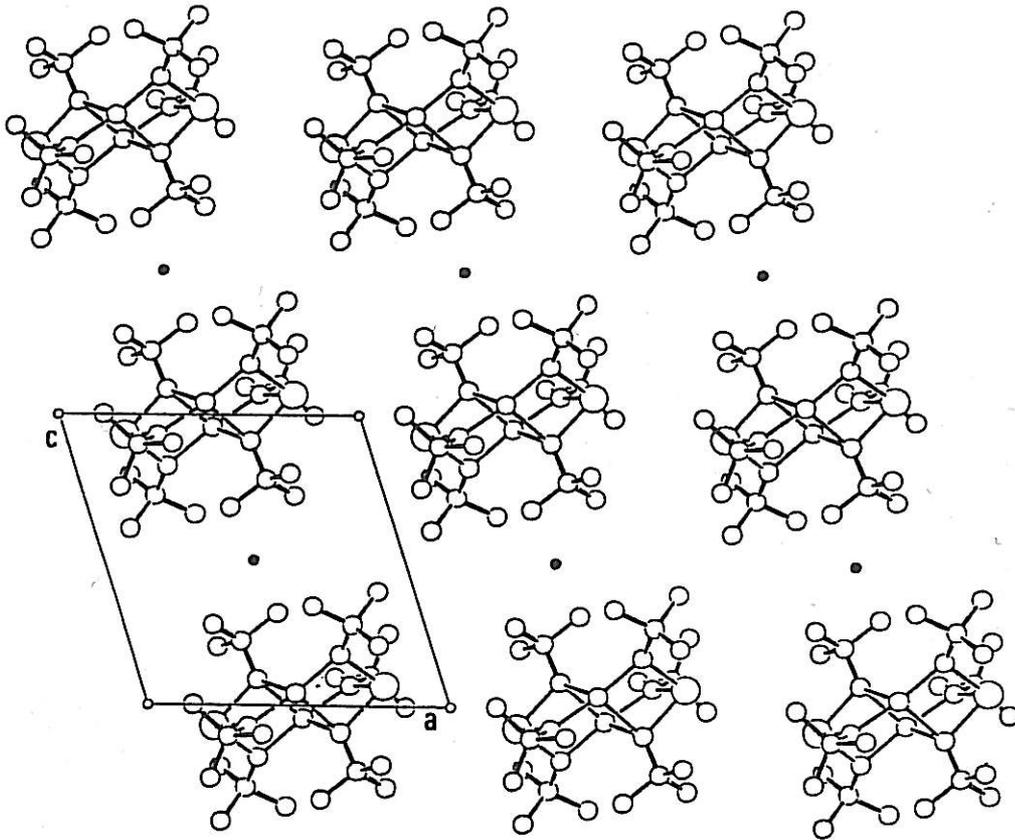


Abb. 4. Blick auf (010) der Kristallstruktur von **1**. Die Punkte bezeichnen die Lagen der Schwerpunkte der Moleküle in der Höhe $y = 0,5$.

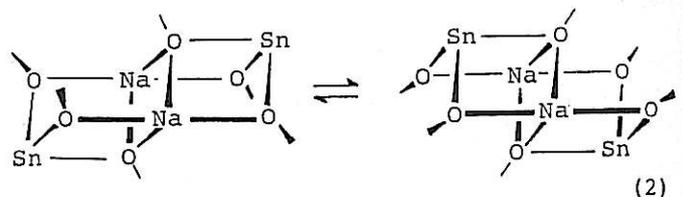
gonal dichtest gepackten Schichten erahnen, die parallel zu (100) verlaufen. Die gefundene Anordnung ist typisch für dichteste Packungen von Molekülen mit der Punktsymmetrie $\bar{1}$ (C_i) [17].

Die Anordnung der Moleküle in der Kristallstruktur von **2** unterscheidet sich von derjenigen von **1** vor allem in Annäherung an eine dichteste Kugelpackung. In Abb. 5 ist dies eindrucksvoll zu sehen; die ausgefüllten Punkte kennzeichnen die Schwerpunkte der Moleküle in der darüberliegenden Schicht, die offenen Punkte diejenigen der übernächsten. Man findet eine Stapelung gemäß der Schichtenfolge A, B, C, A, B, C..., läßt man geringe Abweichungen von dieser Folge zu. Die weitgehend kugelförmige Gestalt der Moleküle begünstigt offenbar diese starke Annäherung an eine Kugelpackung.

Die für **2** gefundene statistische Verteilung der Zinnatome auf unterschiedliche Lagen im Gitter hängt eng mit der Packung zusammen: so berechnet sich für das Atom Sn(1) eine Besetzung von 0,857, was bedeutet, daß jedes 7. Atom innerhalb einer Schicht fehlgeordnet ist (Sn(11)). Für Sn(2) findet man eine Besetzung von 0,952, entsprechend einer Fehlordnung von jedem 21. Atom (Sn(22)). Anord-

nungen vom Typ $A'A_6$ bzw. $A'A_{20}$ (A' fehlgeordnetes „Molekül“) sind für kubisch dichteste Kugelpackungen bekannt und treten bei metallischen Binärsystemen auf [18, 19].

Analysiert man die Positionen von Sn(11) bzw. Sn(22) in bezug auf die Molekülstruktur (Abb. 2), so findet man, daß hier jeweils die fehlenden Ecken der Doppelwürfel besetzt sind. Am einfachsten läßt sich dieser Befund dadurch erklären, daß in dem Doppelwürfel Platzwechsel entsprechend dem Gleichgewicht (2) stattfinden, was mit dem Verhalten dieser Moleküle in Lösung vereinbar ist (z. B. $^1\text{H-NMR-Spektren}$).



Die Natrium- und Sauerstoffatome bleiben bei dieser Umlagerung in ihrer Position weitgehend lagekonstant, während die Kohlenstoffatome kleinere Umlagerungen erleiden. Im Kristall könnte

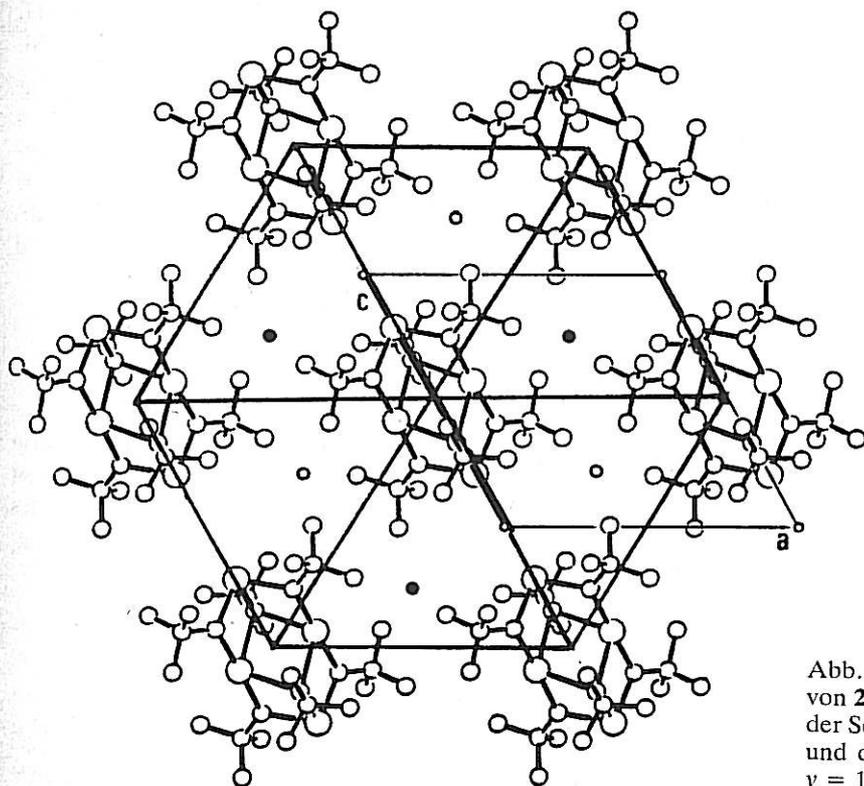


Abb. 5. Blick aus [010] auf die Kristallstruktur von 2. Die ausgefüllten Punkte geben die Lagen der Schwerpunkte der Moleküle in Höhe $y = 0,5$ und die kleinen Kreise diejenigen in der Höhe $y = 1$ wieder.

diese Bewegung „eingefroren“ sein, und zur beobachteten Statistik führen, die wegen der Verwandtschaft der Packung von 2 zu einer kubisch dichtesten, die gefundenen Besetzungszahlen erklärt (weitere Diskussion siehe [20]).

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff als Schutzgas in Stockschen Vakuumapparaturen durchgeführt. NMR-Spektren: R-24B, 60 MHz, Hitachi-Perkin-Elmer-Gerät; die δ -Werte in ppm sind gegenüber internem Tetramethylsilan gemessen. Massenspektren: Varian-MAT-CH7 (GBF, Stöckheim). C,H,N-Analysen führte die Firma Beller, Göttingen, durch.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Tri(*tert*-butoxi)alkalistanate(II)

2,65 g (0,01 mol) Zinn-di-*tert*-butoxid [21] in 10 ml Diethylether werden zu einer Suspension des Alkali-*tert*-butoxids (0,01 mol in 20 ml Diethylether) zugegeben (die *tert*-Butoxide der Alkalimetalle werden durch Umsetzung des Metalls mit *tert*-Butanol erhalten, wobei im Falle von Rb und Cs wegen der heftigen Reaktion Toluol als Lösungsmittel verwendet wird; Lithium-*tert*-butoxid entsteht durch Umset-

zung von *tert*-Butanol mit einer Butyllithiumlösung; alle Alkalialkoholate werden im Vakuum von überschüssigem Alkohol bzw. Lösungsmittel befreit). Nach dem Zusammengeben der Komponenten tritt Erwärmung ein, wobei alle Bestandteile in Lösung gehen. Die Doppelalkoxide von K, Rb und Cs (3, 4 und 5) fallen nach kurzer Zeit wieder aus, während diejenigen des Li und Na (1 und 2) erst beim Einengen auskristallisieren. Die Reinigung der Produkte erfolgt über Umkristallisieren aus Diethylether oder auch durch Sublimation (1 bzw. 2). Einige physikalische Daten der erhaltenen Verbindungen sind in Tab. I und II zusammengestellt.

$C_{12}H_{27}LiO_3Sn$ (1) (344,97): Farblose Kristalle, Sbp.: 70 °C/0,001 Torr, Ausbeute: 2,73 g (79%). Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef.: 679, ber. für Dimer: 689,9. Massenspektrum: Peak höchster Masse: $e/m = 346$, ber. für $M^+(C_{12}H_{27}^7LiO_3^{120}Sn) = 346$ (monomer in der Gasphase!).

Ber.	C 41,78	H 7,89	Li 2,01	Sn 34,41,
Gef.	C 41,30	H 7,76	Li 1,98	Sn 34,89.

$C_{12}H_{27}NaO_3Sn$ (2) (361,03): Farblose Kristalle, Sbp.: 80 °C/0,001 Torr, Ausbeute: 3,07 g (85%). Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef.: 728, ber. für Dimer: 722,1. Massenspektrum: Peak höchster Masse und Intensität: $e/m = 722$, ber. für

$M_2^+(C_{24}H_{54}Na_2O_6^{118}Sn^{120}Sn) = 722$ (dimer in der Gasphase!).

Ber. C 39,93 H 7,54 Na 6,37 Sn 32,88,
Gef. C 40,03 H 7,40 Na 6,21 Sn 33,67.

$C_{12}H_{27}KO_3Sn$ (3) (377,14): Ausbeute: 2,45 g (65%) an farblosen Kristallen.

Ber. C 38,22 H 7,22 K 10,37 Sn 31,47,
Gef. C 37,19 H 7,11 K 9,88 Sn 32,35.

$C_{12}H_{27}O_3RbSn$ (4) (423,51): Ausbeute: 3,18 g (75%) an farblosen Kristallen. Orthorhombisches Kristallsystem, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$. Gitterkonstanten: $a = 1926(2)$, $b = 1079(1)$, $c = 916(1)$ pm. $V = 1904 \cdot 10^6$ pm³. Die Intensitätsabfolge auf den Einkristallaufnahmen folgt weitgehend derjenigen von 3.

Ber. C 34,03 H 6,43 Rb 20,18 Sn 28,03,
Gef. C 32,33 H 6,14 Rb 20,50 Sn 28,90.

$C_{12}H_{27}CsO_3Sn$ (5) (470,94): Ausbeute: 3,91 g (83%) an farblosen Kristallen. Orthorhombisches Kristallsystem, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$. Gitterkonstanten: $a = 1901(2)$, $b = 1069(1)$, $c = 944(1)$ pm. $V = 1918 \cdot 10^6$ pm³. Die Intensitätsabfolge auf den Einkristallaufnahmen folgt weitgehend derjenigen von 3.

Ber. Cs 28,22 Sn 25,20,
Gef. Cs 27,01 Sn 26,08.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Teile dieser Arbeit wurden auch mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen gefördert.

- [1] Alkoxistannate, I: M. Veith und R. Rösler, *Angew. Chem.* **94**, 867 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 858 (1982).
- [2] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra und D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, New York 1978.
- [3] R. C. Mehrotra, R. R. Goyal und N. C. Jain, *Synth. React. Inorg. Metorg. Chem.* **11**, 345 (1981).
- [4] E. Weiss, H. Alsdorf und H. Kühn, *Angew. Chem.* **79**, 816 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 801 (1967).
- [5] E. Weiss, *Helv. Chim. Acta* **46**, 2051 (1963).
- [6] E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühn und H. F. Grützmaier, *Chem. Ber.* **101**, 3777 (1968).
- [7] L. F. Dahl, G. L. Davies, D. L. Wampler und K. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 357 (1962).
- [8] G. E. Hartwell und T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **5**, 1257 (1966).
- [9] D. A. Wright und D. A. Williams, *Acta Crystallogr.* **B 24**, 1107 (1968).
- [10] J. D. Kennedy, W. McFarlane, P. J. Smith und R. F. White, *J. Chem. Soc. Perkin* **1973**, 1785.
- [11] G. A. Kakos und G. Winter, *Aust. J. Chem.* **22**, 97 (1969).
- [12] P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4270.
- [13] E. Weiss und H. Alsdorf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **372**, 206 (1970).
- [14] M. Veith und O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* **104**, 1 (1982).
- [15] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3rd edition, Harper & Row, New York 1983, S. 258.
- [16] S. Andersson, A. Åström, J. Galy und G. Meunier, *J. Solid State Chem.* **6**, 187 (1973).
- [17] A. I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York 1961.
- [18] P. A. Beck, *Z. Kristallogr.* **124**, 101 (1967).
- [19] K. Schubert, *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, Springer Verlag, Berlin 1964.
- [20] R. Rösler, Dissertation, TU Braunschweig 1984.
- [21] M. Veith und F. Töllner, *J. Organomet. Chem.* **246**, 219 (1983).
- [22] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, England 1976.
- [23] C. K. Johnson, ORTEP-II, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3494, 1971.
- [24] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).