

Cyclische Diazastannylene, III¹
Die Kristall- und Molekülstruktur der monoklinen Phase
von 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidin

Cyclic Diazastannylenes, III¹
The Crystal and Molecular Structure of the Monoclinic Phase
of 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidine

M. VEITH

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe
(Z. Naturforsch. 33b, 7-13 [1978]; eingegangen am 5. September/8. Oktober 1977)

Diazastannylenes, X-ray, Molecular Structure, Crystal Structure

The crystal and molecular structure of the monoclinic phase of 1,3-di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidine has been determined from three-dimensional X-ray data collected on a two-circle diffractometer at -120 °C (MoKα radiation, 2623 reflexions, $R = 0,050$). The crystals are monoclinic, space group $C 2/c$, with cell dimensions $a = 10,655(5)$, $b = 25,75(1)$, $c = 17,33(1)$ Å, $\beta = 106,8(1)^\circ$ and $Z = 12$. Four monomeric (crystal site symmetry $2 (C_2)$) and four dimeric units (crystal site symmetry $\bar{1} (C_1)$) are present in the structure interacting over tin-tin (3,68 Å). Remarkable are the very short Sn-N bond (2,09 Å) in the monomer and the donation bond Sn-N (2,39 Å) in the dimer. The coordination of the tin atoms in the different units is discussed in detail.

Einleitung

1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidin (I) ist eines der wenigen „Stannylene“, das monomer in Lösung vorliegt (vgl. Literatur in ¹). Beim Übergang zum Festkörper war allerdings zu erwarten, daß sich die große Reaktivität der Verbindung im Kristall in einer veränderten Struktur äußern könnte, da die Bildung von Oligomeren bei niedervalenten Verbindungen nie auszuschließen ist. Zwei mögliche Arten von Oligomeren waren bei diesem „Diazastannylene“ denkbar: auf der einen Seite ein Polymeres, das durch Zinn-Zinn-Bindungen entsteht (im Extremfall geht dabei wie bei den Diorganylstannylene das Sn(II) in ein Sn(IV) über ²) und auf der anderen Seite ein Addukt, das durch intermolekulare Donorbindung des Stickstoffs zum zweiwertigen Zinn gebildet wird ¹. Über eine Röntgenstrukturbestimmung an der monoklinen Phase von I haben wir versucht, nicht nur die

hier angesprochenen Fragen zu klären, sondern auch einen ersten Einblick in die Bindungssituation von „Diazastannylene“ zu erhalten.

Experimentelles und Kristalldaten

Die Darstellung der Einkristalle von I sowie die Bestimmung der Raumgruppe ist in vorstehender Veröffentlichung ausführlich beschrieben ¹. In Tab. I sind die Kristalldaten aus Konsistenzgründen nochmals zusammengefaßt:

Tab. I. Kristalldaten von I.

$\text{SnSiN}_2\text{C}_{10}\text{H}_{24}$, M. W. 319,1; monoklin, Raumgruppe $C 2/c$; $a = 10,655(5)$; $b = 25,75(1)$; $c = 17,33(1)$ Å; $\beta = 106,8(1)^\circ$; $V = 4373,3$ Å ³ ; $Z = 12$; $D_x = 1,459$ g/cm ³ ; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 18,2$ cm ⁻¹

Zur Messung der Reflexintensitäten benutzten wir ein automatisches Zweikreisdiffraktometer der Fa. Stoe, Darmstadt (Weissenberg-Prinzip, MoKα-Strahlung, Graphitmonochromator) in Kombination mit der Kühleinrichtung der Fa. Nomius, Delft. Der blättchenförmige Einkristall hatte die Abmessungen $0,3 \times 0,04 \times 0,3$ mm³. Die Blättchennormale ent-

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. M. VEITH, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Engesserstraße, Gebäude-Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe.

sprach der Richtung [010] und wurde als Drehachse (ω -Kreis) gewählt. Wir erhielten bei -120°C einen Datensatz von 2623 kristallographisch unabhängigen Reflexen. Die gemessenen Intensitäten wurden LP-korrigiert; auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. 190 Reflexe, die sich nicht signifikant vom Untergrund abhoben, wurden als „nicht beobachtet“ eingestuft ($F_0 = 0$).

Strukturbestimmung

Die Struktur von I wurde mit der Schweratommethode unter Verwendung der Minimumfunktion nach BÜRGER³ gelöst. Aus einer Differenz-Fourier-Synthese am Ende der Verfeinerung konnten die Lagen der Wasserstoffatome nicht bestimmt werden. Bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für die Atomsorten Sn, Si, N und C ergab sich als endgültiger Wert für den Gütefaktor $R = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0| = 0,050$ (die Reflexe mit $F_0 = 0$ wurden bei der Summation ausgeschlossen). Bei der abschließenden Strukturfaktorberechnung verfeinerten wir $\sum (|F_0| - |F_c| / \sigma)^2$, wobei wir für die Standardabweichung σ folgendes Schema benutzten: $\sigma = 3,0$ für $F_0 < 2,0$; $\sigma = 3,604/\sqrt{F}$ für $2,0 < F_0 < 15,0$ und $\sigma = 0,316 \cdot \sqrt{F_0}$ für $F_0 > 15,0$.

In den Tabn. II und III sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt. Ein Vergleich zwischen den experimentell bestimmten Struktur Faktoren F_0 und den berechneten Werten

F_c kann eingesehen werden⁴. Letzteren liegen die Daten von Tab. I und II zugrunde sowie die Atomformfaktoren der neutralen Atome Sn, Si, N und C in der analytischen Darstellung der Gauß-Funktionen mit den Parametern nach CROMER und MANN⁵. Auf Grund der Blättchengestalt des Einkristalls sind die Röntgendaten der 0.Schicht ($h0l$) stark absorptionsverfälscht und deshalb nicht bei der Strukturbestimmung berücksichtigt worden.

Diskussion

Entsprechend der Zahl der Formeleinheiten $Z=12$ in der Elementarzelle befinden sich 4 Moleküle $\text{me}_2\text{Si}(\text{NCme}_2)_2\text{Sn}$ auf den zweizähligen Achsen, während die übrigen 8 die allgemeine Lage der Raumgruppe $C2/c$ einnehmen. Letztere lassen sich zu 4 dimeren Einheiten zusammenfassen, die als Schwerpunkt das Inversionszentrum besitzen. Die Kristallstruktur der monoklinen Phase von I beinhaltet demnach nebeneinander zwei verschiedene molekulare Spezies, nämlich Monomere und Dimere, eine Situation, die bei Molekülstrukturen äußerst selten auftritt⁶. In Abb. 1 ist in einer Stereodarstellung die Anordnung der Einheiten wiedergegeben. Innerhalb der Elementarzelle bilden sich über Zinn-Zinn-Kontakte zwei unendliche Ketten von monomeren und dimeren Moleküleinheiten aus, die parallel zu [001] in der Höhe 0,0,0 und 1/2, 1/2, 0

Tab. II. Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von $\text{SnSiN}_2\text{C}_{10}\text{H}_{24}$. Die angegebenen B-Werte des Temperaturfaktors $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ wurden nach Hamilton aus den β_{ij} -Werten von Tab. III berechnet.

	x	y	z	B [\AA^2]
Sn(1)	0,00307(6)	0,05054(2)	0,05366(3)	2,33(2)
Si(1)	0,2341(2)	0,0366(1)	0,0004(1)	2,83(5)
N(1)	0,1441(6)	-0,0068(3)	0,0491(4)	2,3(1)
N(2)	0,1354(7)	0,0914(3)	-0,0037(4)	2,0(1)
C(1)	0,2394(9)	0,0079(5)	0,4003(8)	4,1(2)
C(2)	0,4142(10)	0,0484(5)	0,0512(7)	4,6(2)
C(3)	0,2116(9)	0,9628(4)	0,1261(5)	3,1(2)
C(4)	0,288(1)	0,9156(5)	0,1050(7)	5,1(3)
C(5)	0,109(1)	0,9429(4)	0,1662(6)	3,7(2)
C(6)	0,307(1)	0,0003(5)	0,1891(6)	4,5(2)
C(7)	0,155(1)	0,1483(4)	0,9796(6)	3,8(2)
C(8)	0,204(2)	0,1537(5)	0,9044(8)	6,8(4)
C(9)	0,023(1)	0,1800(5)	0,9648(8)	5,7(3)
C(10)	0,256(1)	0,1747(5)	0,0527(8)	6,2(3)
Sn(2)	0,0000	0,11466(4)	0,2500	2,88(2)
Si(2)	0,0000	0,2294(1)	0,2500	2,94(7)
N(3)	0,1223(7)	0,1825(3)	0,2740(4)	3,1(1)
C(11)	0,005(1)	0,2757(5)	0,1640(7)	5,3(3)
C(12)	0,2642(9)	0,1854(4)	0,3154(6)	3,6(2)
C(13)	0,334(1)	0,1355(5)	0,2924(7)	4,6(2)
C(14)	0,291(1)	0,1868(6)	0,4068(6)	5,5(3)
C(15)	0,322(1)	0,2367(5)	0,2870(7)	4,9(2)

Tab. III. Die β_{ij} -Werte ($\times 10^4$) des Temperaturfaktors $\exp(-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl))$ für die in Tab. II aufgeführten Atome.

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Sn(1)	65,0(7)	9,7(2)	17,5(3)	0,5(2)	11,5(3)	— 1,1(1)
Si(1)	64(2)	13,9(6)	24(1)	— 5,3(9)	16(1)	— 3,1(5)
N(1)	51(6)	10(1)	18(2)	2(2)	7(3)	— 1(1)
N(2)	85(9)	10(2)	27(3)	— 5(2)	18(4)	0(2)
C(1)	92(11)	25(3)	28(4)	— 5(4)	31(5)	— 10(2)
C(2)	58(10)	25(3)	49(5)	— 8(4)	21(6)	— 13(3)
C(3)	76(10)	15(3)	17(3)	10(3)	— 2(4)	0(2)
C(4)	144(15)	18(3)	40(5)	26(5)	10(7)	— 1(3)
C(5)	105(12)	16(2)	24(4)	— 4(4)	15(5)	5(2)
C(6)	105(12)	25(3)	20(4)	— 8(4)	0(5)	— 3(2)
C(7)	141(14)	11(2)	28(4)	— 10(4)	25(6)	1(2)
C(8)	277(26)	23(3)	41(5)	— 30(6)	67(10)	7(3)
C(9)	177(18)	12(3)	57(6)	3(5)	12(8)	2(3)
C(10)	201(20)	13(3)	53(6)	— 28(5)	0(9)	— 1(3)
Sn(2)	84(1)	11,9(2)	20,5(4)	0	12,3(5)	0
Si(2)	92(4)	6,4(7)	33(1)	0	21(2)	0
N(3)	79(9)	12(2)	28(3)	— 5(3)	15(4)	1(2)
C(11)	144(16)	19(3)	53(6)	10(5)	39(8)	11(3)
C(12)	73(10)	19(2)	26(4)	1(4)	5(5)	3(2)
C(13)	81(11)	21(3)	45(5)	11(4)	12(6)	8(3)
C(14)	120(15)	34(3)	24(4)	— 11(5)	1(6)	— 1(3)
C(15)	99(13)	21(3)	47(5)	— 12(4)	15(6)	3(3)

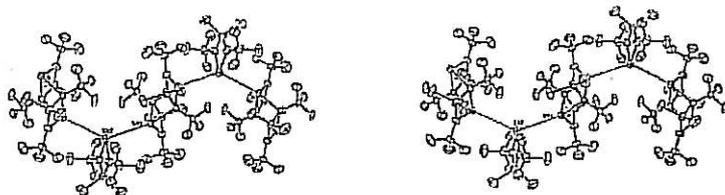


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung der Monomeren/Dimeren-Anordnung in der Kristallstruktur der monoklinen Phase von 1. Blick auf die (100)-Ebene; [001] verläuft von rechts nach links.

verlaufen. Die Zinnatome für sich genommen liegen alle in der (100)-Ebene (maximale Abweichung: 0,032 Å) und sind in Form einer harmonischen Schwingung angeordnet. Die Ketten sind nach außen hin, wie Abb. 1 anschaulich verdeutlicht, durch die organischen Reste völlig abgeschirmt. Zwischen den einzelnen Ketten bestehen demnach ausschließlich van-der-Waals-Kontakte.

Die monomere Einheit

Die mit den Atomen Si(2) und Sn(2) auf der zweizähligen Achse liegende monomere Einheit besitzt eine durch den Vierring definierte Molekülebene, aus der die N-C-Bindungsachse nur wenige Grad abweicht, so daß dem Stickstoff eine sp^2 -Hybridisie-

rung zukommt. In Abb. 2 ist die monomere Einheit von 1 wiedergegeben, die zugehörigen Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tab. IV zusammengestellt.

Da sich die folgende Betrachtung hauptsächlich auf den Vergleich von 1.3.2.4.1²- und 1.3.2.4.1⁴-Diazasilastannetidin, das in der entsprechenden Spiroverbindung 1.3.5.7-Tetrakis(*tert*-butyl)-2.2.6.6-tetramethyl-1.3.5.7-tetraza-2.6-disila-4.1⁴-stannospiro[3.3]heptan⁷ ausgebildet ist, stützt, sind in Abb. 3 beide Ringe gegenübergestellt.

Der auffälligste Unterschied besteht in den Sn-N-Abständen, wobei dem zweiwertigen Zinn der größere Abstand zukommt. Der gefundene Längenunterschied ist jedoch wesentlich kleiner als erwar-

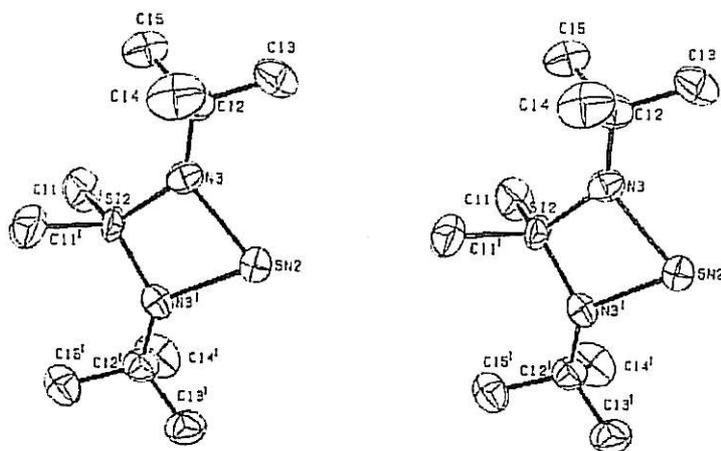


Abb. 2. Stereoskopische Wiedergabe der monomeren Einheit von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)_2\text{Sn}$. Blickrichtung etwa [100]

Tab. IV. Abstände (Å) und Winkel (°) in der monomeren Einheit von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCMe}_3)_2\text{Sn}$. Bei den Standardabweichungen wurde außer der Ortskoordinatengenauigkeiten auch der Fehlereinfluß der Gitterkonstanten berücksichtigt.

Sn(2) - N(3)	2,091(8)	N(3) - Sn(2) - N(3')	73,2(4)	N(3) - C(12) - C(13)	109,7(8)
Si(2) - N(3)	1,706(8)	N(3) - Si(2) - N(3')	94,0(5)	N(3) - C(12) - C(14)	111,1(8)
Si(2) - C(11)	1,895(11)	N(3) - Si(2) - C(11)	114,1(4)	N(3) - C(12) - C(15)	105,4(8)
N(3) - C(12)	1,47(1)	N(3) - Si(2) - C(11')	114,6(5)	C(13) - C(12) - C(14)	109,0(9)
C(12) - C(13)	1,55(2)	C(11) - Si(2) - C(11')	105,6(8)	C(13) - C(12) - C(15)	107,0(9)
C(12) - C(14)	1,53(1)	Sn(2) - N(3) - Si(2)	94,4(4)	C(14) - C(12) - C(15)	110,0(9)
C(12) - C(15)	1,56(2)	Sn(2) - N(3) - C(12)	128,9(6)		
		Si(2) - N(3) - C(12)	133,5(7)		

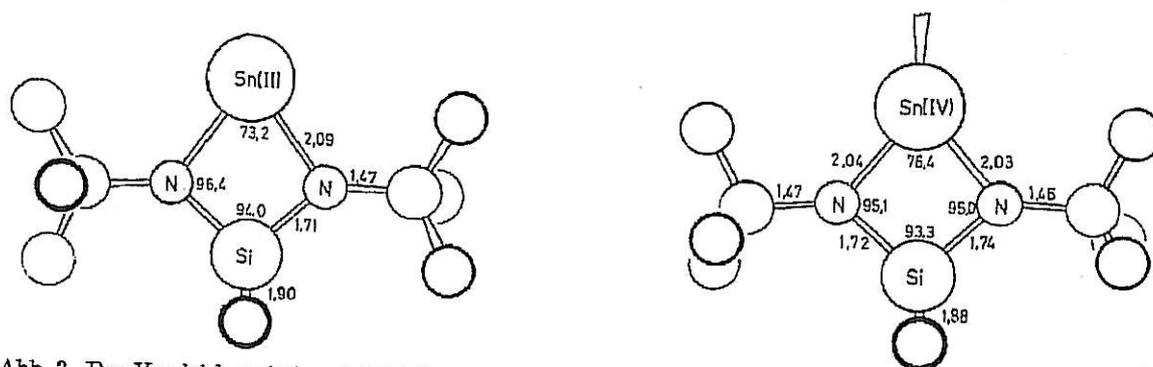


Abb. 3. Der Vergleich zwischen 1,3,2,4,1²- und 1,2,3,4,1⁴-Diazasilastannetiden. Längenangaben in Å, Winkel in Grad.

tet: bei den Halogeniden des zwei- und vierwertigen Zinns z. B. findet man bei dem entsprechenden Vergleich durchweg Differenzen von 0,11 Å⁸⁻¹⁰. Der Sn(II)-N-Abstand ist somit als besonders kurz anzusehen und könnte, wie auch die Planarität des Stickstoffs nahelegt, auf eine zusätzliche $p\pi \rightarrow p\pi$ -Donorbindung zurückgehen, wodurch die Elektronenarmut am Zinn intramolekular kompensiert

würde. Die weitere Koordination des Sn(2)-Atoms zeigt jedoch deutlich, daß zumindest im Festkörper neben intramolekularen auch noch intermolekulare Stabilisierungen zu berücksichtigen sind (vgl. weiter unten).

Bei annähernd gleicher Lage der übrigen Ringatome (Abb. 3) in den beiden Verbindungen resultiert mit der längeren Zinn-Stickstoff-Bindung bei 1

eine Verkleinerung des N-Sn-N-Winkels. Bemerkenswert ist weiterhin im Ring mit dem zweiwertigen Zinn der kürzere Si-N-Abstand, dem ein längerer Si-C-Abstand zur Seite steht. Dieser Effekt beruht auf der größeren Elektropositivität des zweiwertigen Zinns im Vergleich zum vierwertigen und der damit zusammenhängenden Verstärkung der Si-N-Bindung (vgl. auch Strukturen mit Bis(trimethylsilyl)amidgruppen¹¹).

Die dimere Einheit

Die Berechtigung, zwei Moleküle $\text{me}_2\text{Si}(\text{NCme}_3)_2\text{Sn}$ auf allgemeiner Punktlage in der Raumgruppe $C2/c$ zu einem Dimeren zusammenzufassen, ergibt sich beim Studium der Abstände und Winkel von Tab. V und bei Betrachtung von Abb. 4. Die Verknüpfung

der beiden Vierringe geschieht über Sn-N-Kontakte, wobei wechselseitig jedem Sn(II)-Atom vom Stickstoffatom des anderen Moleküls ein Elektronenpaar zur Verfügung gestellt wird. Es resultieren drei an Kanten verknüpfte Vierringe, die nahezu rechtwinklig zueinander angeordnet sind. Dem Sn(II) kommt durch die dritte Koordination eine Oktett-Elektronenkonfiguration zu. Die Bindungswinkel am Zinn sind alle äußerst spitz (Mittelwert $86,3^\circ$), so daß man in der vorliegenden Verbindung dieselbe Geometrie um das Zinnatom vorliegen hat wie bei den Stannat(II)-Anionen (vgl. $\text{SnX}_3^{-12,13}$). In den meisten Arbeiten¹³ erklärt man die beobachtete Geometrie am Zinn mit der stereochemischen Aktivität des einsamen Elektronenpaares, das sich vorwiegend im s-Orbital befindet, und der Bindung der

Tab. V. Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$) der dimeren Einheit von $\text{me}_2\text{Si}(\text{NCme}_3)_2\text{Sn}$. Zu den Standardabweichungen vgl. Tab. IV.

Sn(1) - N(1)	2,244(7)	N(1) - Sn(1) - N(2)	73,1(3)	Sn(1) - N(2) - Si(1)	99,9(3)
Sn(1) - N(2)	2,101(7)	N(1) - Sn(1) - N(1')	82,8(2)	Sn(1) - N(2) - C(7)	127,3(6)
Sn(1) - N(1')	2,389(7)	N(2) - Sn(1) - N(1')	103,7(3)	Si(1) - N(2) - C(7)	130,8(7)
Si(1) - N(1)	1,805(7)	N(1) - Si(1) - N(2)	95,1(3)	N(1) - C(3) - C(4)	108,5(7)
Si(1) - N(2)	1,705(8)	N(1) - Si(1) - C(1)	111,5(4)	N(1) - C(3) - C(5)	103,8(7)
Si(1) - C(1)	1,891(9)	N(1) - Si(1) - C(2)	118,7(5)	N(1) - C(3) - C(6)	111,5(8)
Si(1) - C(2)	1,887(10)	N(2) - Si(1) - C(1)	116,3(4)	C(4) - C(3) - C(5)	111,6(9)
N(1) - C(3)	1,52(1)	N(2) - Si(1) - C(2)	115,4(5)	C(4) - C(3) - C(6)	109,3(8)
N(2) - C(7)	1,46(1)	C(1) - Si(1) - C(2)	100,8(5)	C(5) - C(3) - C(6)	106,1(7)
C(3) - C(4)	1,54(1)	Sn(1) - N(1) - Si(1)	91,8(3)	N(2) - C(7) - C(8)	110,5(9)
C(3) - C(5)	1,54(1)	Sn(1) - N(1) - C(3)	118,8(5)	N(2) - C(7) - C(9)	110,2(9)
C(3) - C(6)	1,56(1)	Si(1) - N(1) - C(3)	121,8(6)	N(2) - C(7) - C(10)	110,4(8)
C(7) - C(8)	1,55(1)	Sn(1') - N(1) - Sn(1)	97,2(2)	C(8) - C(7) - C(9)	109,0(1,0)
C(7) - C(9)	1,56(2)	Sn(1') - N(1) - Si(1)	107,4(3)	C(8) - C(7) - C(10)	109,3(1,0)
C(7) - C(10)	1,54(2)	Sn(1') - N(1) - C(3)	115,2(5)	C(9) - C(7) - C(10)	107,3(1,0)

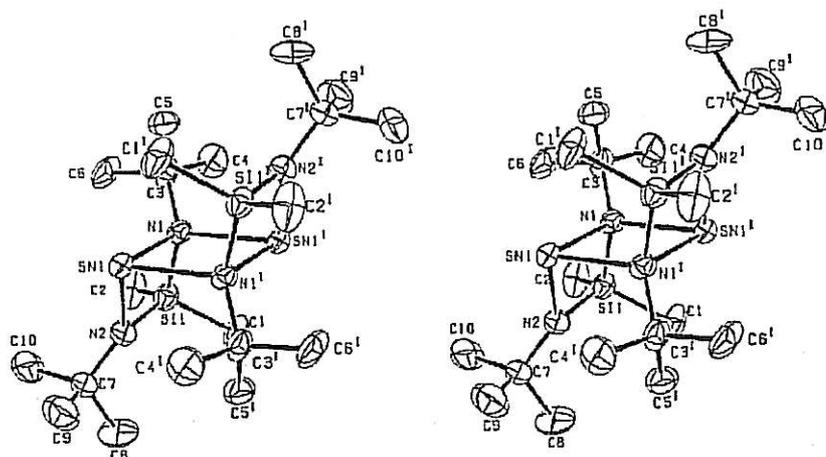


Abb. 4. Stereoskopische Darstellung der dimeren Einheit $(\text{me}_2\text{Si}(\text{NCme}_3)_2\text{Sn})_2$.

3 senkrecht aufeinander stehenden 5p-Orbitale. Im vorliegenden dimeren Diazasilastannetidin sind die 3 Stickstoff-Zinn-Abstände alle unterschiedlich lang, so daß die Beschreibung als reines Stannat(II)-Anion sicher hier nicht ganz zutrifft.

Der Elektronentransfer zum Zinn wirkt sich deutlich auf den Donorstickstoff N(1) aus: Der vormalig sp^2 -hybridisierte Stickstoff ist nun sp^3 -hybridisiert. Weiterhin sind alle angrenzenden Bindungen ganz erheblich aufgeweitet. Diese Bindungslockerung beträgt im Vergleich mit dem Stickstoff N(2) für die Sn-N-Bindung 6,8%, für die Si-N-Bindung 5,9% und für die C-N-Bindung 3,6%. Erstaunlicherweise zeigt das vom chemischen Standpunkt gleichwertige Stickstoffatom N(2) bei der Dimerenbildung keinerlei Änderung im Bindungsverhalten, vergleicht man es mit dem Atom N(3) der monomeren Einheit.

Wie die experimentellen Befunde nahelegen¹, liegt das Tertiärbutylderivat des 1.3.2.4.2-Diazasilastannetidins in Lösung als Monomeres vor. Erst im Festkörper tritt Dimerisierung ein. Diese scheint in Lösung hauptsächlich durch sterische Effekte verhindert zu sein. Gerade diese Effekte sollten sich aber bei einer Dimerisierung, die im Festkörper auf Grund des Gewinns an Gitterenergie ermöglicht wird, auf Teile des Moleküls in einer Deformation auswirken. Einen Hinweis auf solche Deformationen liefern dabei vor allem anomale Bindungswinkel.

Die starke Beeinflussung der Methylgruppe des Atoms C(2) durch die Tertiärbutylgruppe des Atoms C(3) in der dimeren Einheit des Diazasilastannetidins (Abb. 4) geht aus dem Vergleich der Summen folgender Winkel hervor:

$$a) \text{N}(1)\text{-Si}(1)\text{-C}(1) + \text{N}(2)\text{-Si}(1)\text{-C}(1) = 227,8^\circ,$$

$$b) \text{N}(1)\text{-Si}(1)\text{-C}(2) + \text{N}(2)\text{-Si}(1)\text{-C}(2) = 234,1^\circ.$$

Die Dimethylsilylgruppe des Atoms Si(1) wird durch die Tertiärbutylgruppe des Atoms C(3) weggedrückt, was sich auch aus dem sehr kurzen Abstand $\text{C}(2)\text{-C}(3) = 3,55 \text{ \AA}$ ablesen läßt. Zum Vergleich mit den beiden obigen Summen sei noch die entsprechende in der monomeren Einheit hinzugefügt:

$$c) \text{N}(3)\text{-Si}(2)\text{-C}(11) + \text{N}(3)\text{-Si}(2)\text{-C}(11') = 228,7^\circ.$$

Weiterhin lassen sich die Tertiärbutylgruppen von C(3) und C(7) vergleichen, wobei auffällt, daß die Tertiärbutylgruppe des Atoms C(7) wesentlich besser die Tetraederwinkel erfüllt als diejenige von C(3) (vgl. Tab. V).

Die Bindungsbeziehungen zwischen den monomeren und dimeren Einheiten von 1

Betrachtet man die intermolekularen Abstände zwischen den monomeren und dimeren Einheiten von 1, so sind die Sn-Sn-Kontakte im Vergleich zum van-der-Waals-Abstand von etwa 4,2–4,4 Å¹⁴ als besonders kurz anzusehen. Der Sn(1)-Sn(2)-Kontakt befindet sich mit 3,876(2) Å im Bereich von Abständen, wie man sie in der Koordinationssphäre von weißem Zinn antrifft (3,77 Å)¹⁵, erreicht jedoch nicht kovalente Sn-Sn-Bindungslängen (2,48 bis 2,78 Å)^{16, 17}.

Vom zweiwertigen Zinn sind Verbindungen des Typs $[\text{X}_2\text{Sn-BF}_3]^-$ bekannt, die aus der Reaktion der Lewis-Basen X_2Sn^- mit der starken Lewis-Säure BF_3 entstehen¹⁸. Es ist aus dieser Sicht wahrscheinlich, daß das Zinn der dimeren Einheit als potentieller Elektronendonator mit dem Zinn des Monomeren als Elektronenakzeptor in Bindungsbeziehung tritt. Da diese Koordination für das Atom Sn(2) von zwei Seiten her stattfindet, sollte sich keine drastische Annäherung der Zinnatome ergeben. Rein qualitativ können zwei Mechanismen diskutiert werden. Im ersten Modell begründet sich die Sn-Sn-Wechselwirkung hauptsächlich auf elektrostatische Anteile, die durch die negative Partialladung am Sn(1) und die positive am Sn(2) bedingt ist. In einem zweiten Modell geht man von einer dsp^2 -Hybridisierung am Zinnatom Sn(2) aus. Nach Besetzung dreier Hybridorbitale mit 6 Elektronen verbleiben noch 2 freie Orbitale, die die einsamen Elektronenpaare der Atome Sn(1) und Sn(1') aufnehmen können. Sn(2) käme im zweiten Fall eine Dezettelektronenkonfiguration (trigonale Bipyramide) zu, wie man sie schon in vielen Verbindungen des vierwertigen Zinns strukturell charakterisieren konnte (vgl. z. B. das Pyridinaddukt von Trimethylstannylchlorid¹⁹).

Die Gesamtstruktur baut sich demnach aus Zinnatomen in vierfacher Koordination (Sn(1)) und solchen in fünffacher Koordination (Sn(2)) auf, wobei bei letzteren das einsame Elektronenpaar die fünfte Koordinationsstelle einnimmt. In der Struktur des 1.3.2.4.2-Diazasilastannetidins liegen die beiden grundsätzlichen Möglichkeiten der Stabilisierung des zweiwertigen Zinns nebeneinander vor. Im Falle des Sn(1)-Atoms geschieht die Stabilisierung intermolekular über den Stickstoff als einen typischen Elektronendonator, im Falle von Sn(2)

neben einem intramolekularen Anteil über Sn-Sn-Donorbindungen.

Es erscheint in diesem Zusammenhang nicht möglich, im Kristall ausschließlich monomere Sn(II)-Verbindungen vorliegen zu haben, da der ungesättigte Charakter des Sn(II) sofort bei der Kristallisation zum Tragen kommen sollte. In einer erst kürzlich veröffentlichten Strukturbestimmung von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{CH})_2\text{Sn}$ können demzufolge auch nur

dimere Spezies nachgewiesen werden, wobei der gefundene sehr kurze Sn-Sn-Abstand von 2,764(2) Å und die beobachtete Molekülgeometrie auf eine ungewöhnliche Bindung hinweisen²⁰.

Sämtliche Berechnungen wurden an der Anlage Univac 1108 des Rechenzentrums der Universität Karlsruhe (TH) durchgeführt unter Verwendung der folgenden Programme: Programm zur Berechnung von Fourier- und Patterson-Synthesen (Zweerus)²¹; ORFLS²²; ORFFE²³; ORTEP²⁴.

- ¹ Cyclische Diazastannylene, II: M. VEITH, Z. Naturforsch. 33b, 1 [1978].
- ² W. P. NEUMANN, Die organische Chemie des Zinns, Thieme Verlag, Stuttgart 1967.
- ³ M. J. BURGER, Vector Space, J. Wiley & Sons, New York 1959.
- ⁴ M. VEITH, Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe 1976; oder direkt beim Verfasser.
- ⁵ D. T. CROMER und J. B. MANN, Acta Crystallogr. A 24, 321 [1968].
- ⁶ S. TACHIYASHIKI, N. NAKAYAMA, R. KURODA, S. SATO und Y. SATO, Acta Crystallogr. B 31, 1483 [1975].
- ⁷ M. VEITH, Angew. Chem. 87, 287 [1975]; Angew. Chem. Int. Ed. 14, 203 [1975].
- ⁸ M. W. LISTER und L. E. SUTTON, Trans. Faraday Soc. 37, 406 [1941].
- ⁹ R. L. LIVINGSTONE und C. N. R. RAO, J. Chem. Phys. 30, 339 [1959].
- ¹⁰ M. W. LISTER und L. E. SUTTON, Trans. Faraday Soc. 37, 393 [1941].
- ¹¹ O. C. BRADLEY, M. B. HURSTHOUSE, R. J. SMALLWOOD und A. J. WELCH, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 872.
- ¹² B. KAMENAR und D. GRDENIĆ, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1039 [1962].
- ¹³ H. J. HAUPT, F. HUBER und H. PREUT, Z. Anorg. Allg. Chem. 422, 255 [1976].
- ¹⁴ J. E. HUEBEEY, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, S. 184, Harper & Row, New York 1972.
- ¹⁵ A. R. WELLS, Structural Inorganic Chemistry, 4. Ed., Seite 103 und 1013, Clarendon Press, Oxford 1976.
- ¹⁶ D. H. OLSON und R. E. RUNDLE, Inorg. Chem. 2, 1310 [1963].
- ¹⁷ M. NARDELLI, C. PELIZZI und G. PELIZZI, J. Organomet. Chem. 85, C 43 [1975].
- ¹⁸ J. D. DONALDSON, Progr. Inorg. Chem. 8, 287 [1967].
- ¹⁹ R. HULME, J. Chem. Soc. 1963, 1524.
- ²⁰ D. E. GOLDBERG, D. H. HARRIS, M. F. LAPPERT und K. M. THOMAS, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 201.
- ²¹ H. P. ZWEERUS, Laboratorium voor Kristalchemie der Rijksuniv., Utrecht, Niederlande.
- ²² W. R. BUSING, K. O. MARTIN und H. A. LEVY, ORFLS. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1962.
- ²³ W. R. BUSING, K. O. MARTIN und H. A. LEVY, ORFFE. Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1964.
- ²⁴ C. K. JOHNSON, ORTEP. Report ORNL-3704, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.