

Cyclische Diazastannylene, X [1] Die Kristall- und Molekülstruktur eines Moleküls mit verzerrt-würfelförmigem $\text{Sn}_4\text{N}_3\text{O}$ -Käfig

Cyclic Diazastannylenes, X [1]

The Crystal and Molecular Structure of a Molecule
with a Distorted Cube-Shaped $\text{Sn}_4\text{N}_3\text{O}$ -Cage

M. Veith* und O. Recktenwald

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

Z. Naturforsch. **36b**, 144–149 (1981); eingegangen am 14. Oktober 1980

Molecular Tin(II) Compounds, Iminostannylenes, Cubane-Like Cage, X-ray, Molecular Structure

The crystal and molecular structure of $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$ has been determined from three-dimensional X-ray data (4-circle diffractometer, $R = 0.048$). The crystals are monoclinic, space group $P 2_1/c$, with cell dimensions $a = 1017.4(5)$, $b = 1488.5(7)$, $c = 1748(1)$ pm, $\beta = 91.5(1)^\circ$ and $Z = 4$. The molecules approach 3 m point-symmetry and include a $\text{Sn}_4\text{N}_3\text{O}$ -cage, the atoms occupying the corners of a distorted cube formed by two, differently sized, interpenetrating concentric tetrahedra of tin and nitrogen/oxygen atoms. The nitrogen atoms are attached to *tert*-butyl groups, whereas the oxygen atom of the cage acts as a base towards the aluminiumtrimethyl group. Typical bond distances and angles (mean values) are: $\text{Sn-N} = 219.9$, $\text{Sn-O} = 220.3$ pm; $\text{N-Sn-N} = 81.2^\circ$; $\text{N-Sn-O} = 79.0^\circ$; $\text{Sn-N-Sn} = 98.8^\circ$ and $\text{Sn-O-Sn} = 100.2^\circ$.

Einleitung

Wie allgemein bekannt, können die Elemente der ersten Achterperiode ihre Valenzen durch Doppelbindungen absättigen, während die Elemente höherer Perioden Einfachbindungen anstreben (Doppelbindungsregel [2]). So sind auch die kürzlich von uns synthetisierten Iminostannylene, R-NSn , im Gegensatz zu den homologen, monomeren Isonitrilen, R-NC , tetramer [3]. Während also das niederwertige Kohlenstoffatom sich durch eine Dreifachbindung zum benachbarten Stickstoffatom absättigt, betätigt das Zinnatom ausschließlich σ -Bindungen, die ebenfalls zu einem dreibindigen Zinnatom führen. Aus chemischen und strukturellen Analogieschlüssen zu $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{CNH}_2)\text{Sn}_3$ (hier wie im folgenden steht *me* für die Methylgruppe), einem Molekül mit norcubanartiger Struktur [4], konnten wir zeigen, daß dem tetrameren Iminostannylene $(\text{me}_3\text{CNSn})_4$ offenbar cubanähnliche Struktur zukommt [3]. Am besten läßt sich dieses neuartige Molekül, das dreibindige Zinnatome mit nichtbindendem Elektronenpaar beinhaltet, mit dem ebenfalls tetrameren und cubanartigen Thallium(I)-methanolat vergleichen [5]. Nach Abzählen der

Außenelektronen findet man, daß beide Moleküle isoelektronisch sind. Nicht nur isoelektronisch, sondern auch isotyp zu $(\text{me}_3\text{CNSn})_4$ ist eine weitere von uns erstmalig synthetisierte Verbindung, $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$ [1]; eine der (me_3CN) -Gruppen im tetrameren Iminostannylene ist durch die isoelektronische Gruppe (me_3AlO) ersetzt. Im folgenden berichten wir über die Strukturbestimmung an letzterem Molekül. Im Gegensatz zur nur unvollständigen Röntgenstrukturanalyse am Thallium(I)-methanolat [5] kam es uns darauf an, auch die Leichtatome zu lokalisieren, um erstmals einen detaillierten Einblick in die Bindungssituation von schwereren, niedervalenten Hauptgruppenelementen in cubanähnlichen Käfigen zu erhalten.

Experimentelles

Kristalldaten

Einkristalle von $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$ konnten entsprechend [1] erhalten werden. Die Gitterkonstanten wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Stoe, Darmstadt) an Hand 15 ausgewählter Reflexe mit einem 2θ -Wert zwischen 23° und 25° neu bestimmt und verfeinert. Die erhaltenen Daten sind zusammen mit Raumgruppe und weiteren Kristallgrößen in Tab. I aufgeführt. Die Messung der Reflexintensitäten führten wir unter Standardbedingungen durch: $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator und $\omega/2\theta$ -scan. Der fast würfel-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Veith.
0340-5087/81/0200-0144/\$ 01.00/0

Tab. I. Kristalldaten von $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$.
 $\text{Sn}_4\text{AlON}_3\text{C}_{15}\text{H}_{36}$, M. M. 776,2; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$.

a	$= 1017,4(5)$	b	$= 1488,5(7)$	c	$= 1748(1)$ pm
β	$= 91,5(1)^\circ$				
V	$= 2647,2 \cdot 10^6$ pm ³	Z	$= 4$		
D_x	$= 1,95$ g/cm ³				
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$= 35,0$ cm ⁻¹				

förmige Einkristall hatte Kantenlängen von etwa 0,25 mm. 3992 kristallographisch unabhängige Reflexe wurden zur Lösung der Struktur benutzt. Die gemessenen Intensitäten erhielten eine LP-Korrektur; auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Strukturbestimmung

Die Struktur von $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$ wurde über Pattersonmethoden (Bildsuchfunktion) gelöst. Nach Bestimmung der Lagen der Schweratome konnten die Leichtatome aus einer Differenz-Fourier-Synthese erhalten werden. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden in „staggered“-Konformation mit einem festen C-H-Abstand von 108 pm eingegeben. Bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome (außer H-Atome)

Tab. II. Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$. Die angegebenen B-Werte des Temperaturfaktors $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ wurden nach Hamilton [19] aus den u_{ij} -Werten von Tab. III berechnet.

	x	y	z	B (10 ⁴ pm ²)
Sn(1)	0,10680(4)	0,04553(3)	0,09907(3)	2,96(2)
Sn(2)	0,37111(5)	0,03029(4)	0,21494(3)	3,66(3)
Sn(3)	0,11088(4)	0,14368(3)	0,27276(3)	3,38(2)
Sn(4)	0,10088(4)	-0,08248(3)	0,25754(3)	3,29(2)
Al	-0,1815(2)	0,0419(1)	0,2065(1)	3,20(9)
O	0,0048(5)	0,0384(3)	0,2081(3)	3,1(2)
N(1)	0,2229(6)	-0,0578(4)	0,1574(3)	3,2(2)
N(2)	0,2297(5)	0,1323(4)	0,1708(3)	3,3(2)
N(3)	0,2250(6)	0,0242(4)	0,3072(3)	3,7(3)
C(1)	0,2699(7)	0,8641(5)	0,1109(4)	3,8(3)
C(11)	0,3590(12)	0,8019(7)	0,1601(7)	6,8(5)
C(12)	0,1491(10)	0,8118(6)	0,0786(5)	5,3(4)
C(13)	0,3482(9)	0,8997(6)	0,0430(5)	5,0(4)
C(2)	0,2808(8)	0,2164(5)	0,1355(5)	4,6(4)
C(21)	0,3667(10)	0,2689(8)	0,1960(8)	7,6(6)
C(22)	0,3719(9)	0,1941(6)	0,0698(6)	5,7(5)
C(23)	0,1705(11)	0,2740(7)	0,1041(7)	6,4(5)
C(3)	0,2700(9)	0,0147(7)	0,3893(5)	5,0(4)
C(31)	0,1588(13)	0,0156(10)	0,4388(5)	7,5(7)
C(32)	0,3493(14)	0,0969(11)	0,4130(7)	8,3(7)
C(33)	0,3507(13)	0,9289(10)	0,3986(6)	7,3(6)
C(4)	0,7702(8)	0,0348(6)	0,3178(5)	4,8(4)
C(5)	0,7804(9)	0,1613(6)	0,1586(6)	5,5(4)
C(6)	0,7663(9)	0,9385(6)	0,1426(6)	5,4(4)

ergab sich als endgültiger Wert für den Gütefaktor $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0,048$. Bei der abschließenden Strukturfaktorberechnung [6] verfeinerten wir $\sum (||F_o| - |F_c||/W)^2$, wobei sich der Gewichtungsfaktor W nach folgendem Schema berechnete: $W = 1/(\sigma_F^2 + 0,0123 \cdot F_o^2)$ (σ_F = Fehler aus der Zählstatistik). In den Tabn. II und III sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt. Den berechneten Struktur Faktoren liegen die Atomformfaktoren des SHELX-76-Systems [7] zugrunde.

Diskussion

Die Kristallstruktur von $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$

Den Packungsprinzipien von Kitaigorodsky zufolge [8] weisen die Raumgruppe und die Zahl der Formeleinheiten ($P2_1/c$ mit $Z = 4$) auf eine dichteste Packung von Molekülen in der Kristallstruktur von $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$ hin. Wie eine Überprüfung der kürzesten Werte für die intermolekularen Abstände ergibt, bestehen zwischen benachbarten Atomen unterschiedlicher Moleküle ausschließlich Van-der-Waals-Kontakte: Sn...Sn: 426,3 pm, Sn...H: 333 pm, H...H: 241 pm. Bestimmend für die Anordnung der $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$ -Einheiten im Kristall sind die sterisch sehr anspruchsvollen *tert*-Butyl- bzw. Aluminiumtrimethyl-Substituenten, welche die Ecken eines fast idealen Tetraeders besetzen (zur Molekülstruktur s. weiter unten). Wie in Abb. 1 vereinfacht dargestellt, sind diese „Tetraeder“ innerhalb einer zu (1 0 0) parallelen Schicht so angeordnet, daß abwechselnd die Dreiecksfläche oder die Spitze des Tetraeders (Aluminiumtrimethylsubstituent) nach oben weist. Für die Molekülschwerpunkte ergibt sich eine Doppelschicht, in der Moleküle mit einer Aluminiumtrimethylgruppe, die in Richtung [1 0 0] zeigt, etwas oberhalb der (1 0 0)-Ebene angeordnet sind, während Moleküle mit entgegengesetzter Ausrichtung um denselben Betrag unterhalb der Ebene liegen (Abb. 1). Die Stapelung der Doppelschichten entlang [1 0 0] ist vom Kugelmodell aus gesehen ideal, da jede Aluminiumtrimethylgruppe eines translatorisch identischen Moleküls immer auf die Mitte der Dreiecksfläche, die durch die drei *tert*-Butylgruppen gebildet wird, zu liegen kommt.

Wie aus der vorstehenden Beschreibung zu ersehen, spielen die Zinnatome des Käfigmoleküls $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$ in erster Näherung bei der Packung der Moleküle keine entscheidende Rolle. Ein besonderer Fall ist beim Zinnatom Sn(2) ge-

Tab. III. 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. II aufgeführten Atome.

	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{23}	u_{13}	u_{12}
Sn(1)	32,9(3)	44,2(3)	38,1(3)	— 1,3(2)	— 0,9(2)	— 0,1(2)
Sn(2)	23,5(3)	69,1(4)	50,3(3)	—11,2(2)	1,7(2)	1,8(2)
Sn(3)	33,5(3)	50,9(3)	47,7(3)	—13,3(2)	8,2(2)	— 0,2(2)
Sn(4)	36,7(3)	49,3(3)	42,7(3)	3,5(2)	6,2(2)	2,3(2)
Al	23(1)	51(1)	51(1)	— 3,3(9)	2,4(8)	0,4(7)
O	32(3)	45(3)	45(3)	— 3(2)	4(2)	— 1(2)
N(1)	40(3)	52(3)	32(3)	— 3(2)	0(2)	14(3)
N(2)	30(3)	55(3)	44(3)	— 5(3)	1(2)	— 7(2)
N(3)	36(3)	76(4)	32(3)	— 8(3)	3(2)	8(3)
C(1)	52(4)	44(4)	52(4)	—10(3)	8(3)	6(3)
C(11)	99(8)	86(7)	81(7)	— 2(6)	—12(6)	56(6)
C(12)	82(6)	58(5)	66(5)	—13(4)	0(5)	1(5)
C(13)	67(5)	69(5)	61(5)	—17(4)	10(4)	5(4)
C(2)	64(5)	50(4)	66(5)	— 1(4)	21(4)	—13(4)
C(21)	56(6)	81(7)	157(11)	—44(7)	8(7)	—20(5)
C(22)	59(5)	67(5)	99(8)	— 1(5)	44(5)	— 7(4)
C(23)	86(7)	68(6)	96(7)	9(5)	33(6)	7(5)
C(3)	45(4)	98(7)	52(5)	—19(5)	—15(4)	2(4)
C(31)	108(10)	150(11)	37(5)	—13(6)	16(5)	21(9)
C(32)	99(8)	153(12)	72(7)	—47(7)	—30(7)	—33(8)
C(33)	103(9)	119(9)	60(6)	—11(6)	—28(6)	43(8)
C(4)	43(5)	83(6)	63(5)	1(4)	14(4)	3(4)
C(5)	65(5)	50(4)	101(7)	22(5)	— 4(5)	14(4)
C(6)	60(5)	63(5)	85(6)	— 9(5)	— 8(5)	—21(5)

geben, das durch die Aluminiumtrimethylgruppe eines Nachbarmoleküls entlang [1 0 0] „regenschirmartig“ koordiniert ist. Der Abstand Al...Sn beträgt 456,1 pm, die nächsten beiden Methylgruppen befinden sich in einer Entfernung von 439,8 bzw. 446,1 pm. Alle beobachteten Werte sind länger als man aus der Summe der Van-der-Waals-Radien

erwarten würde ($r_{Al} + r_{Sn} < 430$ pm und $r_{Sn} + r_{CH_3} < 420$ ppm [9]). Hieraus folgt, daß ausgehend vom Atom Sn(2) in Richtung [1 0 0] in der Kristallstruktur „ein Loch“ verbleibt, das eventuell mit dem Platzbedarf des nichtlokalisierbaren einsamen Elektronenpaares am Zinnatom erklärt werden kann (s. auch Abb. 2). Grundsätzliche Gedanken zum „Platz-

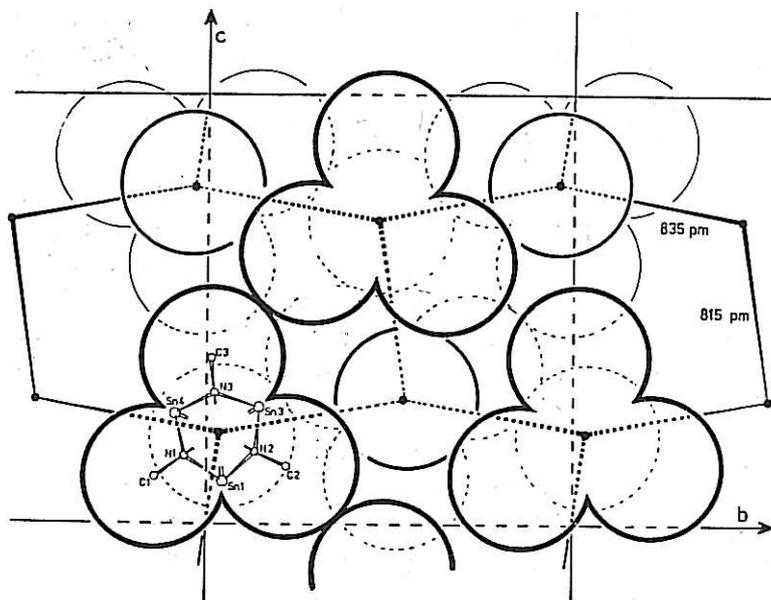


Abb. 1. Schematische Darstellung der Packung in der Kristallstruktur von $(me_3CN)_3(me_3AlO)Sn_4$. Die kleinen ausgefüllten Kreise geben die Molekülschwerpunkte wieder, die großen Kreise stehen für tert-Butyl- bzw. Aluminiumtrimethylgruppen.

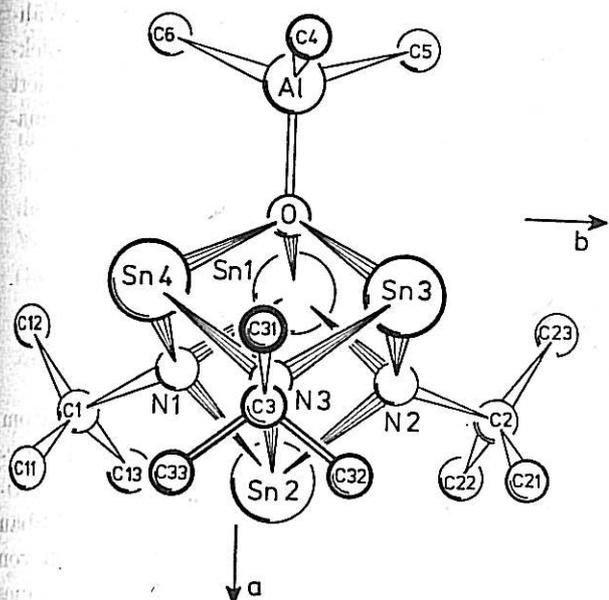


Abb. 2. Darstellung eines $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$ -Moleküls; Blickrichtung $[0\ 0\ 1]$.

bedarf“ von einsamen Elektronenpaaren in Kristallstrukturen sind in Literaturstelle [10] enthalten.

Die Molekülstruktur von $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$

Die Moleküleinheit $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$ besitzt kristallographisch kein Symmetrieelement; die jedoch nur geringfügige Abweichung von der 3 m (C_{3v})-Punktsymmetrie ist sowohl in Abb. 2 als auch in Abb. 3 zu erkennen. Das Molekül baut sich aus einem zentralen $\text{Sn}_4\text{N}_3\text{O}$ -Käfig auf, der an drei Ecken durch tert-Butylgruppen sowie an der vierten Ecke durch die Aluminiumtrimethylgruppe substituiert ist. Das $\text{Sn}_4\text{N}_3\text{O}$ -Gerüst kann als ein Kubus aus zwei ineinandergestellten Tetraedern beschrieben werden, wobei der eine sich nur aus Zinnatomen aufbaut, während der andere drei Stickstoffatome und ein Sauerstoffatom beinhaltet. Beim Studium der nichtbindenden intramolekularen Abstände in Tab. IV fällt auf, daß sich zum einen der Sn_4 -Tetraeder vom N_3O -Tetraeder in der Größe unterscheidet,

Tab. IV. Intramolekulare „nichtbindende“ Abstände (pm) im $\text{Sn}_4\text{N}_3\text{O}$ -Käfig mit Standardabweichungen in Klammern.

Sn(1) ... Sn(2)	333,2(1)	N(1) ... N(2)	283,9(5)
Sn(2) ... Sn(3)	332,0(1)	N(1) ... N(3)	288,9(5)
Sn(2) ... Sn(4)	332,2(1)	N(2) ... N(3)	287,8(5)
Sn(1) ... Sn(3)	336,9(1)	O ... N(1)	280,4(5)
Sn(1) ... Sn(4)	336,5(1)	O ... N(2)	277,4(5)
Sn(3) ... Sn(4)	337,8(1)	O ... N(3)	280,4(5)

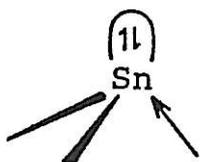
zum anderen beide in Richtung der pseudodreizähligen Achse gestaucht sind – ein Effekt, der sicher auf das Sauerstoffatom zurückzuführen ist. Vergleicht man die Anordnung der Zinnatome im vorliegenden Molekül mit derjenigen der Thalliumatome im tetrameren Thallium(I)methanolat [5], so fallen die ähnlichen strukturellen Verhältnisse sofort ins Auge (Tl_4 -Tetraeder mit Tl-Tl-Abstand von 384 pm). Im Gegensatz zu Alkylaluminiumiminen $(\text{RAINR})_4$ [11] oder zum Cuban C_8H_8 [12] ist der Käfig $\text{Sn}_4\text{N}_3\text{O}$ keineswegs würfelförmig mit nahezu 90° -Winkeln an den Eckatomen. Wie wir bereits beim $(\text{me}_3\text{CN})_4\text{Sn}_3\text{H}_2$ [4] fanden und wie auch die unterschiedliche Größe der Sn_4 - bzw. N_3O -Tetraeder nahelegt, treten an den Zinnatomen spitze Winkel von etwa 80° auf, während bei den Sauerstoff- und Stickstoffatomen innerhalb des Käfigs Winkel von

Tab. V. Bindungsabstände (pm) und Winkel ($^\circ$) im Molekül $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$. Bei den Standardabweichungen (in Klammern) wurde die Ortskoordinatenungenauigkeit berücksichtigt.

Sn(1)-O	219,8(5)	O -Sn(1)-N(1)	79,7(2)
Sn(1)-N(1)	217,7(6)	O -Sn(1)-N(2)	78,8(2)
Sn(1)-N(2)	217,2(6)	N(1) -Sn(1)-N(2)	81,5(2)
Sn(2)-N(1)	221,9(6)	N(1) -Sn(2)-N(2)	79,6(2)
Sn(2)-N(2)	221,7(6)	N(1) -Sn(2)-N(3)	81,1(2)
Sn(2)-N(3)	222,4(6)	N(2) -Sn(2)-N(3)	80,8(2)
Sn(3)-O	219,9(4)	O -Sn(3)-N(2)	78,5(2)
Sn(3)-N(2)	218,7(6)	O -Sn(3)-N(3)	79,2(2)
Sn(3)-N(3)	219,9(6)	N(2) -Sn(3)-N(3)	82,0(2)
Sn(4)-O	221,2(4)	O -Sn(4)-N(1)	78,8(2)
Sn(4)-N(1)	220,3(5)	O -Sn(4)-N(3)	79,0(2)
Sn(4)-N(3)	219,4(6)	N(1) -Sn(4)-N(3)	82,1(2)
Al -O	189,5(5)	Sn(1)-O -Sn(3)	101,1(2)
Al -C(4)	202,1(10)	Sn(1)-O -Sn(4)	99,5(2)
Al -C(5)	199,9(9)	Sn(3)-O -Sn(4)	99,9(2)
Al -C(6)	196,7(2)	Sn(1)-O -Al	118,7(2)
N(1) -C(1)	150,3(9)	Sn(3)-O -Al	117,7(2)
N(2) -C(2)	149,5(10)	Sn(4)-O -Al	117,4(2)
N(3) -C(3)	150,3(5)	Sn(1)-N(1) -Sn(2)	98,6(2)
O -Al-C(4)	104,6(3)	Sn(1)-N(1) -Sn(4)	100,4(2)
O -Al-C(5)	102,3(3)	Sn(2)-N(1) -Sn(4)	97,4(2)
O -Al-C(6)	104,0(2)	Sn(1)-N(2) -Sn(2)	98,8(2)
C(4)-Al-C(5)	113,6(4)	Sn(1)-N(2) -Sn(3)	101,2(2)
C(4)-Al-C(6)	115,9(3)	Sn(2)-N(2) -Sn(3)	97,8(2)
C(5)-Al-C(6)	114,3(3)	Sn(2)-N(3) -Sn(3)	97,3(2)
Mittelwerte:		Sn(2)-N(3) -Sn(4)	97,5(2)
N(1)-C(1)-C(11.12.13)	109,7(6)	Sn(3)-N(3) -Sn(4)	100,5(2)
N(2)-C(2)-C(21.22.23)	110,5(7)		
N(3)-C(3)-C(31.32.33)	109,7(2)		

100° gefunden werden. Die genauen Zahlenwerte für diese und andere wichtige Bindungslängen und -winkel im Molekül $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$ sind in Tab. V zusammengestellt. Die Erklärung für die gefundene Deformation des Würfels ist recht einfach: das schwerere (und damit auch weichere) Zinnatom übernimmt die Hauptlast der Ringspannung, während die härteren Leichtatome N und O nur wenig von der sp^3 -Bindungskonfiguration mit 109°-Winkeln abweichen müssen. Dreifach koordinierte Zinn(II)atome außerhalb gespannter Ring-systeme streben Winkel von etwa 90° an [13].

Die Zinn-Stickstoff- und Zinn-Sauerstoffabstände (Tab. V) lassen sich weder mit einer normalen Einfachbindung noch mit einer koordinativen Bindung korrelieren. So fanden wir für die Sn(II)-N-Bindung im monomeren 1.3-Di-*tert*-butyl-2.2-dimethyl-1.3.2.4 λ^2 -diazasilastannetidin einen Abstand von 209 pm, während im dimeren Molekül eine koordinative Bindung mit 239 pm auftritt [14]. Zählt man die Elektronen um die Zinnatome im $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$ ab, so kommt man pro Zinnatom rein formal zu zwei Zweielektronenbindungen, einer dativen Bindung und einem einsamen Elektronenpaar, was sich schematisch wie folgt darstellen läßt:



Bei Zugrundelegung obiger Werte für die verschiedenen Bindungsarten erwartet man bei einer völlig symmetrischen Ladungsverteilung um das Zinnatom einen Abstand für die Sn-N-Bindung von $(2 \times 209 + 239 \text{ pm}) : 3 = 219 \text{ pm}$, der in der Tat recht gut erfüllt ist. Bei genauerem Studium der Tab. V und Abb. 2 lassen sich die Sn-N- und Sn-O-Bindungslängen weiterhin in drei Gruppen einteilen. So findet man für das nur von Stickstoffatomen koordinierte Atom Sn(2) einen mittleren Abstand Sn-N von 222 pm, für die jeweils von Sauerstoff und Stickstoff gebundenen Atome Sn(1), Sn(3) und Sn(4) einen gemittelten Sn-N-Abstand von 217,9 pm und für die Sn-O-Abstände einen Mittelwert von 220,3 pm. Die auf den ersten Blick erstaunliche Tatsache, daß man das kleinere Sauerstoffatom in den Bindungslängen kaum von den größeren Stickstoffatomen unterscheiden kann, erklärt sich aus

den formal unterschiedlichen Koordinationen. Während die Stickstoffatome über das einsame Elektronenpaar nur als Mono-Basen wirken, koordiniert das Sauerstoffatom zwei Lewis-Säuren, schematisch:



Der stärkere Elektronenabzug am Sauerstoffatom im Vergleich zu den Stickstoffatomen ist die Ursache für die fast gleichen Sn-N- und Sn-O-Bindungsabstände. Der Elektronendichteabbau wirkt sich – wie schon mehrmals ganz generell von uns festgestellt [14, 15] – auf alle Bindungen eines Atoms aus, was die relativ langen C-N-Abstände von 150 pm erklärt. Die Aluminiumtrimethylgruppe wirkt chemisch als Lewis-Säure gegenüber dem basischen Sauerstoffatom im $\text{Sn}_4\text{N}_3\text{O}$ -Käfig. Die Geometrie um das Aluminiumatom sowie die Abstände zu den vier Nachbaratomen sind mit anderen bekannten Aluminiumtrimethyladdukten vergleichbar [16, 17]. Es fällt auf, daß die oft beobachtete Neigung der Methylgruppen am Aluminium, einen möglichst weiten Abstand voneinander einzunehmen, auch im vorliegenden Beispiel wieder zu erkennen ist (Mittelwert C-Al-C: 114,6°).

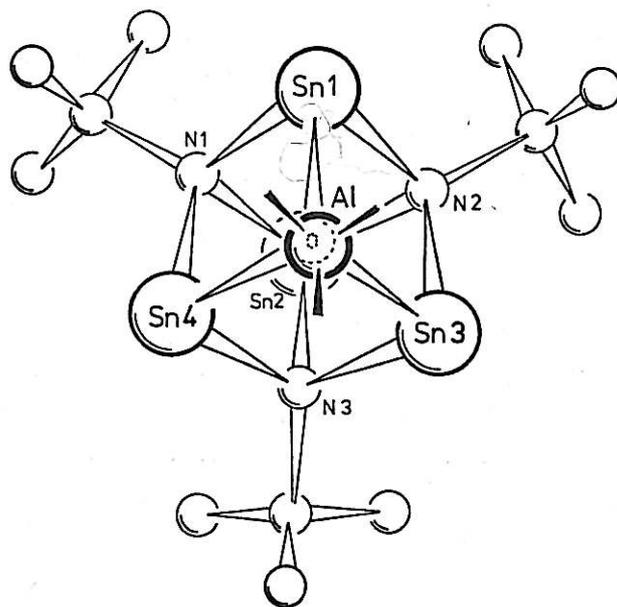
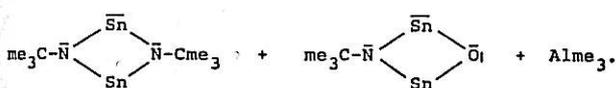


Abb. 3. Darstellung der 3m-Pseudosymmetrie im $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$ -Molekül; Blickrichtung [1 0 0].

Besonders hervorzuheben am Molekül $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$ sind die nahezu idealen „staggered“-Konformationen der Aluminiumtrimethylgruppe und der drei *tert*-Butylgruppen zu den Zinnatomen im Käfig. Diese optimale Ausrichtung der Substituenten an dem Sauerstoffatom und den Stickstoffatomen ist letztlich auch eine der Voraussetzungen für die hohe Pseudosymmetrie des Gesamtmoleküls (vgl. Abb. 3).

Zur Bindungssituation im $\text{Sn}_4\text{N}_3\text{O}$ -Käfig

Rein formal ließe sich das cubanartige Molekül $(\text{me}_3\text{CN})_3(\text{me}_3\text{AlO})\text{Sn}_4$ aufbauen aus der Lewis-Säure-Base-Reaktion:



Wie die vorliegende Struktur und die Diskussion zeigt, kann man im Produkt nicht mehr zwischen Zweielektronen-Einfachbindungen und Zweielektronen-Donorbindungen unterscheiden, da der elektronische Ausgleich über sämtliche Bindungen hinweg erfolgt. Konsequenterweise müßte man auch jedem Stickstoffatom eine positive Ladung, dem

Sauerstoff zwei positive Ladungen und den Zinn- und Aluminiumatomen jeweils eine negative Ladung zuschreiben. Dies ist jedoch nur eine Möglichkeit der Bindungsbeschreibung. Die Kürze der „nichtbindenden“ intramolekularen Abstände von Tab. IV legen andererseits nahe, das Molekül als einen Cluster anzusehen (Sn-Sn in weißem Zinn: 302, 318 und 377 pm [18]). Den chemischen und physikalischen Eigenschaften zufolge erscheint uns diese Alternative aber recht unwahrscheinlich [1].

Wie in allen Käfigen mit Zinn(II)atomen [1, 3, 4, 13, 15], so befinden sich auch im vorliegenden die Sn-Atome wieder an den Spitzen trigonaler Pyramiden, wobei der entstehende freie Platz offenbar vom freien Elektronenpaar beansprucht wird. Chemisch ist dieses Elektronenpaar jedoch durch die sterische Abschirmung der *tert*-Butyl- bzw. Aluminiumtrimethylgruppen kaum zugänglich, was sich bereits bei der Packung der Moleküle im Kristall andeutet (s.o.).

Sämtliche Berechnungen wurden an der Anlage ICL 1906 des Rechenzentrums der T.U. Braunschweig unter Verwendung des SHELX-Programmsystems durchgeführt [7].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst A.G. danken wir für finanzielle Unterstützung.

- [1] Cyclische Diazastannylene IX; M. Veith und H. Lange, *Angew. Chem.* **92**, 408 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed.* **19**, 401 (1980).
- [2] L. D. Petit, *Q. Rev., Chem. Soc.* **25**, 1 (1975).
- [3] M. Veith, M. L. Sommer und D. Jäger, *Chem. Ber.* **112**, 2581 (1979).
- [4] M. Veith, *Z. Naturforsch.* **35b**, 20 (1980).
- [5] L. F. Dahl, G. L. Davis, D. O. Wampler und R. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 357 (1962).
- [6] Ein tabellarischer Vergleich zwischen den berechneten (F_c) und beobachteten Struktur Faktoren (F_o) kann bei den Verfassern angefordert werden.
- [7] George Sheldrick, Programm for Crystal Structure Determination, Version: SHELX-76.
- [8] A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York 1973.
- [9] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, S. 184–185, Harper & Row, New York 1972.
- [10] J. Galy, G. Menuier, S. Andersson und A. Åström, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
- [11] G. Del Piero, M. Cesari, G. Dozzi und A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* **129**, 281 (1977).
- [12] E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3889 (1964).
- [13] M. Veith, *Chem. Ber.* **111**, 2536 (1978) und dort zitierte Literatur.
- [14] M. Veith, *Z. Naturforsch.* **33b**, 7 (1978).
- [15] M. Veith und O. Recktenwald, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **459**, 208 (1979).
- [16] J. L. Atwood und G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5362 (1967).
- [17] Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, M. Kakudo, H. Yasudo und H. Tani, *Chem. Commun.* **1970**, 1243.
- [18] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, S. 103 u. 1013, Clarendon Press, Oxford, 4. Ed. 1975.
- [19] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).