

Cyclische Diazastannylene, II¹

Intermolekulare Lewis-Säure-Base-Addukte bei 1,3,2,4λ²-Diazasilastannetidinen

Cyclic Diazastannylenes, II¹
Intermolecular Lewis-Acid-Base Adducts of 1,3,2,4λ²-Diazasilastannetidines

M. VEITH

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe

(Z. Naturforsch. **33b**, 1-6 [1978]; eingegangen am 5. September/6. Oktober 1977)

Diazastannylenes, Solid State, X-ray, Crystal Structure, NMR

1,3-Diorganyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidines can be prepared as monomers (organyl = *tert*-butyl) or dimers (organyl = isopropyl) in nonpolar solvents, depending on the organic nitrogen substituent. The formation of the dimer, which is due to an intermolecular Lewis-acid-base interaction of Sn(II) with nitrogen, can be initiated by solidification. When the *tert*-butyl compound is cooled below 0 °C two crystalline modifications are found:

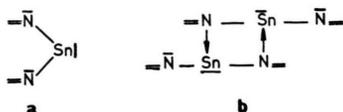
a monoclinic phase (C 2/c; $a = 10.655(5)$; $b = 24.75(1)$; $c = 17.334(9)$ Å; $\beta = 106.9(1)^\circ$) and a triclinic phase (P $\bar{1}$; $a = 10.68(1)$; $b = 13.51(1)$; $c = 12.36(1)$ Å; $\alpha = 96.2(1)$; $\beta = 102.6(1)$; $\gamma = 118.4(1)^\circ$). The crystal structures turn out to be built of dimeric and monomeric units in the first case and presumably only dimeric species in the second case. The isopropyl derivative crystallizes in the space group P 2₁/b ($a = 10.77(1)$; $b = 12.14(2)$; $c = 11.15(2)$ Å; $\beta = 120.2(2)^\circ$) with only dimeric units being present, as in the liquid. Interrelationships between the three structures are discussed.

Einleitung

Molekulare Verbindungen des zweiwertigen Zinns, oft als „Stannylene“ bezeichnet, mit Stickstoffliganden sind erst in den letzten Jahren dargestellt und näher charakterisiert worden¹⁻⁵. Diese Verbindungen zeichnen sich durch die Besonderheit aus, in einem Molekül gleichzeitig ein Lewis-saures Zentrum in Form des niederwertigen Zinnatoms (Elektronensextett) mit zwei Lewis-basischen Zentren in Form der Stickstoffatome (einsames Elektronenpaar) zu vereinigen. Ein monomeres Diazastannylene steht daher immer in Konkurrenz zu einem Oligomeren, das sich durch intermolekulare Säure-Base-Reaktion bevorzugt bilden sollte. Rein schematisch lassen sich zwei Grenzfälle aufzeichnen:

Das monomere Molekül **a** enthält zweibindiges Zinn und ist formal einem Carben⁶ analog, das dimere **b** hingegen dreibindiges Zinn, welchem eine Elektronenoktettkonfiguration zukommt. Es ist nicht auszuschließen, daß intramolekulare Elektronenverschiebungen in der Struktur **a** für dessen Stabilität eine Rolle spielen.

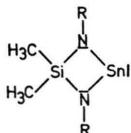
Mit sterisch anspruchsvollen Liganden wie der Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe² oder, wie wir erstmals zeigen konnten, durch Einbau des Zinn(II) in Vierringe^{1,5}, wobei die dritte Valenz am Stickstoff durch sterisch sperrige organische Reste abgesättigt wird, gelingt es, die Struktur **a** auch in Lösung zu stabilisieren und damit die Zahl der auch außerhalb der Gasphase monomeren Zinn(II)-Verbindungen⁷



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

ein wenig zu vergrößern. Mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten wie der Dimethylamino-Gruppe erhält man Dimere⁴ der Struktur **b**. Durchaus denkbare Oligomere mit einer höheren Gliederzahl als 2 wurden bisher noch nicht beschrieben.

Im folgenden berichten wir über Untersuchungen am Vierringsystem Diazasilastannetidin



wobei wir zum einen durch Austausch des Liganden R und zum anderen durch den Übergang von der Lösung zum Festkörper versucht haben, den Existenzbereich von **a** gegenüber der alternativen Struktur **b** abzugrenzen.

Die Struktur von 1.3.2.4λ²-Diazasilastannetidinen in Lösung

Der Darstellung von 1.3-Di-*tert*-butyl-2.2-dimethyl-1.3.2.4λ²-diazasilastannetidin (**1**)¹ folgend wurde das entsprechende 1.3-Di-isopropylderivat (**2**) durch Umsetzung des Dilithiumsalzes von Dimethyl-N,N'-bis(isopropyl)silazan mit Zinn(II)-chlorid in Diäthyläther gewonnen. In Tab. I sind einige physikalische Daten der beiden Diazasilastannetinderivate **1** und **2** wiedergegeben.

Tab. I. Physikalische Konstanten von **1** und **2**.

	1	2
	rote Flüssigkeit	farblose Kristalle
Summenformel:	SnSiN ₂ C ₁₀ H ₂₄	SnSiN ₂ C ₈ H ₂₀
Mol.-Gew. des Monomeren:	319,1	291,0
Sdp.	55–57 °C/0,1 Torr	–
Schmp.	5 °C	64,5 °C

Es fällt auf, daß sich zum einen die Farbe der Verbindung ändert, geht man vom Tertiärbutylderivat zum Isopropylderivat über, zum anderen auch der Schmelzpunkt der leichteren Verbindung (**2**) höher ist als der der schwereren (**1**). Die ermittelten Molekulmassen in Benzol, die unter absolutem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit Argon als Schutzgas über die Messung der Gefrierpunktsniedrigung bestimmt wurden, zeigen, daß es sich beim Tertiärbutylderivat um ein in Lösung monomeres Molekül handelt, während das Isopropylderivat dimer ist (Abb. 1).

Weiteren Aufschluß über die Strukturen der beiden Derivate in Lösung erlangten wir über die ¹H-NMR-Spektroskopie. In Abb. 1 sind die Spektren von **1** und **2** wiedergegeben. Während das Spektrum von **1** erwartungsgemäß aus zwei Signalen im Integrationsverhältnis 1:3 besteht (1 Signal für die Methylprotonen der Silylgruppe, 1 Signal für diejenigen der Tertiärbutygruppen), treten beim

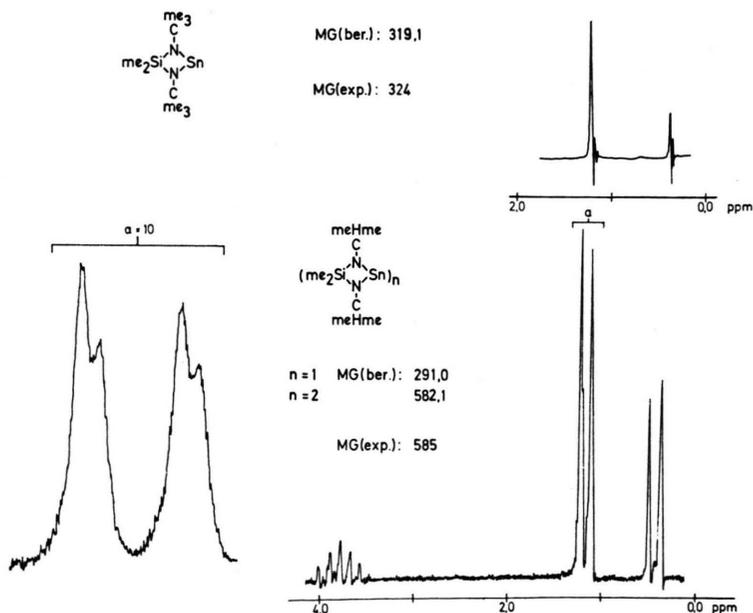


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren (vgl. Tab. II) und experimentelle Molekulargewichte von **1** und **2**.

Spektrum von **2** jeweils zwei verschiedene chemische Verschiebungen für die Methylprotonen des Silylsubstituenten sowie für diejenigen der Isopropylgruppen (Dublett) auf (vgl. auch gedehntes Spektrum in Abb. 1!). Ausgehend von einer für Sn(II)-Verbindungen typischen trigonal pyramidalen Umgebung⁸ um das Zinnatom mit Bindungswinkel nahe 90° ergibt sich der in Abb. 2 dargestellte Strukturvorschlag.

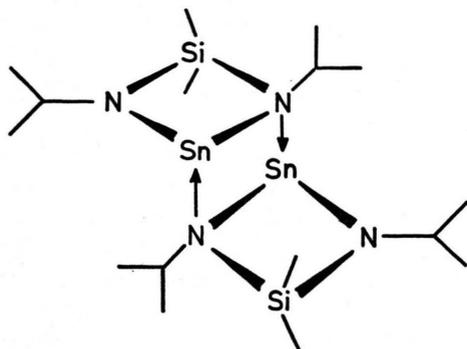


Abb. 2. Strukturvorschlag für **2**.

Während für die Wasserstoffatome des Dimethylsilylsubstituenten oberhalb und unterhalb der Ringebene keine gleichwertige chemische Umgebung mehr anzutreffen ist, resultiert die Ungleichheit der Isopropylgruppen aus der unterschiedlichen Koordination der Stickstoffatome. Dieser Strukturvorschlag wird in hervorragender Weise durch die

Kristallstruktur von **2** (siehe weiter unten!) als auch durch die Strukturbestimmung an einer der möglichen Phasen von **1** gestützt⁹.

Wie eingangs erwähnt, wird die Bildung des Dimeren auf eine intermolekulare Lewis-Säure-Lewis-Base-Reaktion zwischen dem Zinn(II) und dem Stickstoff eines zweiten Moleküls zurückgeführt, eine Tatsache, die sich auch chemisch durch die Umsetzung des Dimeren **2** mit Pyridin beweisen läßt: Erwartungsgemäß verdrängt bei dieser Reaktion die stärkere Base Pyridin die durch Dimethylsilylgruppe und Ringspannung abgeschwächte Stickstoffbase des Vierringes. Entsprechend Abb. 3 verschwinden die im Spektrum des Dimeren zusätzlich beobachteten chemischen Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum des Pyridin-Adduktes von **2**.

Die Struktur von

1.3.2.4/2-Diazasilastannetidenen im Festkörper

Beim Übergang Lösung-Schmelze-Festkörper treten zwischen Molekülen in steigendem Maße intermolekulare Kräfte auf, die besonders bei reaktiven Verbindungen dazu führen können, daß sich im Festkörper andere Spezies als die in der Flüssigkeit vorkommenden bilden¹⁰. Erste Anzeichen für solche Strukturwandlungen können wie im Falle des Tertiärbutylderivates von Diazasilastannetidin Farbänderungen sein: So geht die bei Zimmertemperatur rote Schmelze von **1** beim Abkühlen unter-

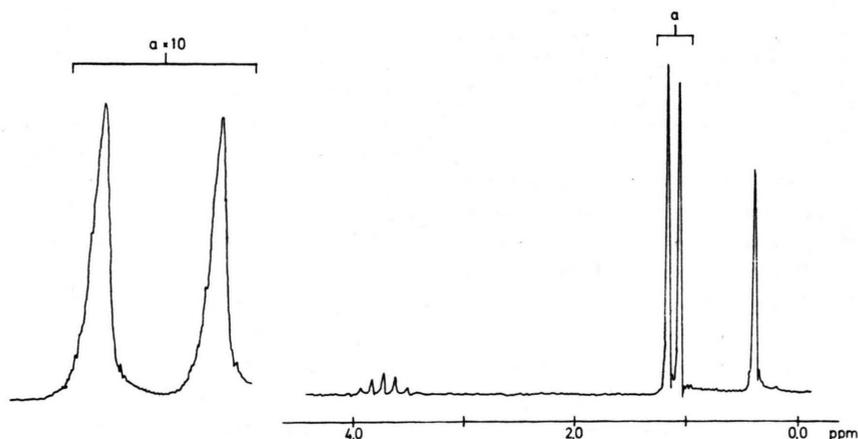


Abb. 3. Zur Umsetzung von **2** mit Pyridin. Für ¹H-NMR-Spektrum vgl. Tab. II.

halb 5 °C in einen schwach gelben Feststoff über. Um einen ersten Einblick in die Struktur der Diazasilastannetidine im Festkörper zu erhalten, haben wir röntgenographisch die Kristallstrukturen bestimmt.

Während das Diazasilastannetidin **2** nur eine stabile Festkörperphase bildet, erhält man beim Derivat **1** je nach Darstellungsverfahren unterschiedliche Kristallstrukturen:

a) Kühlt man die rote Schmelze langsam auf –20 °C ab, so wachsen aus der Flüssigkeit in zunehmendem Maße schwach gelbe Nadeln, die triklin kristallisieren.

b) Wird eine 0,1 bis 0,5 M Pentanlösung auf –78 °C gebracht, so kristallisieren orangefarbene Blättchen einer monoklinen Phase.

	$\text{me}_2\text{Si}(\text{me}_3\text{CN})_2\text{Sn}$ (–120 °C) monoklin	$\text{me}_2\text{Si}(\text{me}_3\text{CN})_2\text{Sn}$ (–100 °C) triklin	$\text{me}_2\text{Si}(\text{Hme}_2\text{CN})_2\text{Sn}$ (20 °C) monoklin
	$C2/c$	$P\bar{1} (C\bar{1})$	$P2_1/b(C2_1/b)$
a (Å)	10,655	10,680	10,768
b	24,75	13,51 (23,87)	12,14 (21,04)
c	17,33	12,36	11,15
α (°)	90,0	96,2	90,0
β	106,8	102,6	90,0
γ	90,0	118,4 (95,2)	120,2 (93,9)
V (Å ³)	4374	1484 (2968)	1260 (2520)
z	12	4 (8)	4 (8)

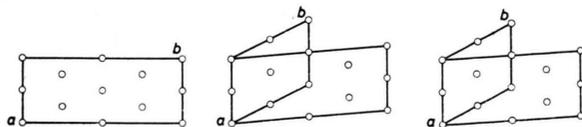


Abb. 4. Gitterkonstanten und Raumgruppen der beiden Modifikationen von **1** und von **2**. Für die Standardabweichungen vgl. Abstract. Die mit einem Kreis dargestellten Punkte in den Skizzen geben die Lage der Inversionszentren wieder.

In Abb. 4 sind die aus den Einkristallaufnahmen abgeleiteten Gitterkonstanten und Raumgruppen für die drei Kristallstrukturen zusammengestellt (siehe auch exp. Teil!). Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle Z bezieht sich immer auf das monomere Molekül und läßt sich aus Voluminkrementen nach KITAIGORODSKY¹⁰ berechnen. Die auf den ersten Blick völlig verschiedenen Kristallstrukturen zeigen bei näherer Betrachtung bemerkenswerte Gemeinsamkeiten. Es sei bei der

folgenden Diskussion auch auf die Skizzen am unteren Rand von Abb. 4 verwiesen!

Betrachten wir zunächst die Kristallstruktur von **2**. Die bereits in Lösung vorhandenen Dimeren sollten auch im Kristall vorliegen; ihre Anzahl errechnet sich zu $Z' = Z/2 = 2$. Für die Raumgruppe $P 2_1/b$ folgt¹¹, daß die Schwerpunkte der Dimeren mit den speziellen Lagen der Punktsymmetrie $\bar{1}(C_1)$ zusammenfallen müssen (vgl. auch Abb. 2!).

Die Verwandtschaft dieser Struktur mit den Kristallstrukturen von **1** läßt sich auf zweierlei Weise zeigen:

a) Zunächst beschreiben wir die Kristallstruktur von **2** in einer unkonventionellen zentrierten Aufstellung; die Raumgruppe $P 2_1/b$ geht dabei in $C 2_1/b$ über. Als neue Gitterparameter ergeben sich die in Klammern angegebenen Werte (Abb. 4). Vergleicht man nun die a, b -Ebene aus dieser Struktur mit der entsprechenden der monoklinen Phase von **1**, so fällt auf, daß sich beide Ebenen in den Abmessungen (eingedenk eines größeren Volumenbedarfs des Tertiärbutylderivates) ähneln. Auch die gleiche Verteilung der Symmetrieelemente (Inversionszentren) innerhalb dieser Ebene ist auffällig. Wie die Röntgenstrukturanalyse der monoklinen Phase von **1**⁹ beweist, baut sich diese Ebene in der Tat ausschließlich aus dichtest gepackten dimeren Einheiten auf, deren Schwerpunkte mit den Inversionszentren in 0,0,0 und 1/2, 1/2, 0 zusammenfallen (Abb. 5). Es läßt sich weiterhin aus Abb. 4 entnehmen, daß auch die trikline Phase von **1** in der unkonventionellen Aufstellung $C\bar{1}$ eine (001)-Ebene enthält, die in ihren Abmessungen und in der Verteilung der Symmetrieelemente auffallend gut mit der a, b -Ebene der monoklinen Phase von **1** übereinstimmt.

b) Führt man in der Raumgruppe $P 2_1/b$ des Isopropylderivates einen Symmetrieabbau aus, indem man z. B. die 2_1 -Achse, die parallel zu c verläuft, herausnimmt, so verliert die Schicht (001) in der Höhe $z = 0$ ihren Symmetriebezug zu einer parallelen Schicht in der Höhe $z = 1/2$. Gleichzeitig geht die Raumgruppe $P 2_1/b$ über in die Raumgruppe $P\bar{1}$ ¹². Die auf diese Weise konstruierte Kristallstruktur ist in der Verteilung der Symmetrieelemente und in den Abmessungen mit der triklinen Phase von **1** nahezu deckungsgleich. Es liegt daher nahe, auf Grund der aufgefundenen Beziehung zwischen den Kristallstrukturen anzunehmen, daß in der triklinen Phase von **1**, wie in der Kristallstruktur

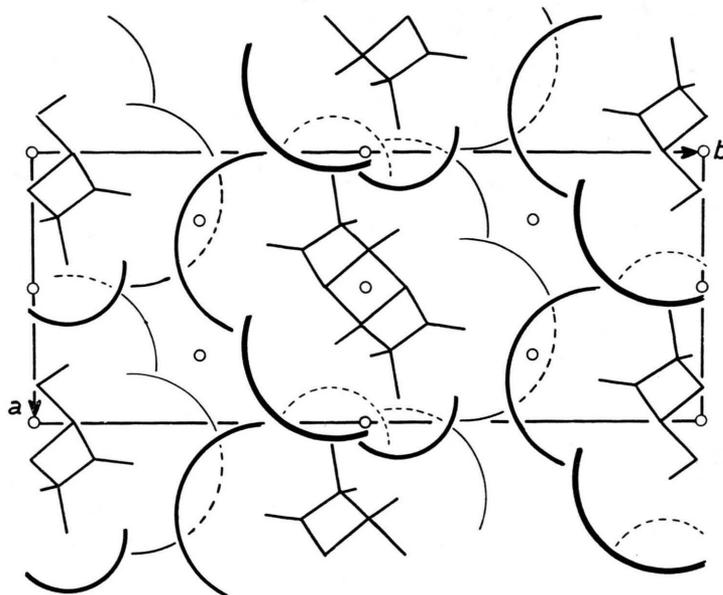


Abb. 5. Ausschnitt aus der Kristall- und Molekülstruktur der monoklinen Phase von **1**: Blick auf die *a, b*-Ebene. Es sind jeweils die van-der-Waals-Radien der Tertiärbutyl- und Dimethylsilylgruppen gezeichnet.

von **2**, ausschließlich Dimere der Punktsymmetrie $\bar{1}$ (C_1) vorliegen. Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle weist darauf hin, daß hierbei jeweils zwei Dimere symmetrieeunabhängig sind im Einklang mit der oben diskutierten Symmetriereduktion. Die Raumgruppen der monoklinen Phase von **2** und der triklinen von **1** stehen somit in einer direkten Gruppe-Untergruppe-Beziehung. Der Unterschied zwischen den beiden Strukturen scheint hauptsächlich in der spezifischen Anordnung dichtest gepackter Schichten von Dimeren parallel zu (001) zu liegen.

Ähnliche Symmetriebetrachtungen lassen sich auch zwischen der monoklinen und triklinen Phase von **1** anstellen. Wie jedoch bereits ein Vergleich der Volumina der beiden zentriert aufgestellten Elementarzellen erweist, ist der Zusammenhang hier etwas komplexer (Abb. 4). Der zusätzliche Einbau von 4 monomeren Einheiten in der monoklinen Strukturvariante von **1** (vgl. ⁹) im Vergleich zur triklinen erfolgt auf der Höhe $z = 1/4$ und $3/4$ und wirkt sich bei nahezu gleicher Grundebene (001) daher in einem völlig verschiedenen Strukturaufbau in Richtung der *c*-Achse aus.

Zusammenfassung der Ergebnisse

1.3.2.4λ²-Diazasilastannetidine sind in Abhängigkeit des organischen Substituenten am Stickstoff

monomer bzw. dimer in unpolaren Lösungsmitteln. Mit größerer sterischer Beanspruchung des Substituenten wird eine Dimerisierung zu Gunsten des monomeren Moleküls zurückgedrängt. Beim Übergang zum Festkörper jedoch treten Kräfte auf, die auch die in Lösung monomeren Moleküle zur Dimerisation zwingen können. Dabei kommt es auf die „Konzentration der Lösung“ an: Während man bei Abkühlung der Schmelze mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließlich Dimere erhält, erfolgt die Kristallisation aus der Lösung unter Einbezug monomerer und dimerer Moleküle.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen und Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Schutzgasatmosphäre (Argon bzw. Stickstoff) ausgeführt. Die ¹H-NMR-Spektren wurden auf einem Varian-60 MHz-Gerät erhalten. 1.3-Di-*tert*-butyl-2.2-dimethyl-1.3.2.4λ²-diazasilastannetidin (**1**) wurde nach Literaturvorschrift¹ dargestellt.

1.3-Di-*isopropyl*-2.2-dimethyl-1.3.2.4λ²-diazasilastannetidin (**2**)

0,05 mol SnCl₂ werden in 50 ml Diäthyläther aufgeschlämmt. In diese Lösung wird unter Rühren eine zuvor dargestellte Lösung des Dilithiumsalzes von Dimethyl-*N,N'*-bis(isopropyl)silazan (**3**) (Sdp. = 63 °C/18 Torr, Darstellung analog¹³, ¹H-NMR-Spektrum in Tab. II) – aus dem Umsatz von 0,05 mol des Silazans mit 0,1 mol Butyllithium in einem

Tab. II. ^1H -NMR-Spektren in Benzol. Die chemischen Verschiebungen ($\pm 0,01$) sind in δ -Werten gegenüber internem Tetramethylsilan (0,00) positiv zu tieferem Feld angegeben. Die Klammerwerte beziehen sich auf die Integration. **3** = Dimethyl-N,N'-bis(isopropyl)silazan ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiN}_2((\text{CH}_3)_2\text{HC})_2\text{H}_2$).

Verbindung	Si-C-H-Bereich	C-C-H-Bereich	N-C-H-Bereich	Pyridin
3	0,00(3,0)	0,99(6,0) ^a	3,07(1,0) ^b	–
1	0,37(1,0)	1,21(3,0)	–	–
2	0,39(3,0); 0,49(3,0)	1,18(6,0) ^a ; 1,20(6,0) ^a	3,72(2,0) ^b	–
2 · NC_5H_5	0,38(3,0)	1,12(6,0) ^a	3,72(1,0) ^b	verdeckt

^a Dublett $J(\text{H-H})$: 6,0 Hz; ^b Septett $J(\text{H-H})$: 6,0 Hz.

Diäthyläther/Hexangemisch – langsam innerhalb einer Stunde zugetropft. Die Lösung erwärmt sich leicht und färbt sich orange. Nach vierstündigem Kochen und Rühren unter Rückfluß wird vom ausgefallenen LiCl abfiltriert und die Lösungsmittel werden abkondensiert. Zur Isolierung des Stannylens wird der Rückstand in 30 ml Diäthyläther aufgenommen und bei -40°C kristallisiert. Ausbeute: 11,7 g (80,4%) **2**.

Physikalische Konstanten in Tab. I, ^1H -NMR-Spektrum in Tab. II.

$\text{SnSiN}_2\text{C}_8\text{H}_{20}$ (291,04)

Ber. Sn 40,78 C 33,02 H 6,93 N 9,63,
Gef. Sn 39,74 C 32,87 H 6,87 N 9,21.

Umsetzung von **2** mit Pyridin

Zu 5 mmol **2** in 15 ml Benzol wird tropfenweise 5 mmol Pyridin zugegeben. Das ^1H -NMR-Spektrum der so dargestellten Lösung ist in Abb. 3 abgebildet, die chemischen Verschiebungen sind in Tab. II zusammengestellt. Eine weitere Zugabe von Pyridin (bis zu 3-fachem Überschuß) bewirkt keine Änderung in den chemischen Verschiebungen. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels und überschüssigen Pyridins wird der Rückstand in Diäthyläther aufgenommen. Bei -78°C kristallisieren aus der

0,1 M Lösung farblose Kristalle des Pyridinadduktes von **2**, die oberhalb 0°C zerfließen.

$\text{SnSiN}_3\text{C}_{13}\text{H}_{25}$ (370,14)

Ber. Sn 32,07 C 42,18 H 6,81 N 11,35,
Gef. Sn 31,08 C 42,82 H 7,02 N 11,51.

Röntgenographische Untersuchungen

Zur Bestimmung der Kristalldaten und zur Ermittlung der Raumgruppen wurden röntgenographische Einkristallmethoden (Buerger-, Weissenbergtechnik) angewendet. Die nur unterhalb 0°C stabilen Phasen von **1** wurden in Kombination mit der Kühleinrichtung der Firma Nonius, Delft, untersucht¹⁴. Die Gitterkonstanten der monoklinen Phase von **1** wurden bei einer Proben temperatur von -120°C am Zweikreisdiffraktometer (Stoe, Darmstadt, Weissenbergprinzip, Graphitmonochromator) verfeinert (vgl. auch⁹). Bei der triklinen Phase (Proben temperatur -100°C) wurden die Gitterkonstanten aus Filmen abgeleitet, auf die die Reflexe eines Quarzeinkristalls bei Zimmertemperatur (a von Quarz: 4,9126 Å) aufgebracht waren. Die Zelle dieser Phase ist nach DELAUNAY¹⁵ voll reduziert. Die Standardabweichungen der in Abb. 4 zusammengestellten Gitterkonstanten sind aus dem Abstract zu entnehmen.

¹ Cyclische Diazastannylene, I: M. VEITH, Angew. Chem. **87**, 287 [1975]; Angew. Chem. Int. Ed. **14**, 263 [1975].

² D. H. HARRIS und M. F. LAPPERT, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1974**, 895.

³ C. D. SCHAEFFER und J. J. ZUCKERMAN, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7160 [1974].

⁴ D. FOLEY und M. ZELDIN, Inorg. Chem. **14**, 2264 [1975].

⁵ D. HÄNSGEN, J. KUMA und B. ROSS, Chem. Ber. **109**, 1797 [1976].

⁶ W. KIRMSE, Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1971.

⁷ J. D. COTTON, D. J. DAVIDSON und M. F. LAPPERT, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1976**, 2275.

⁸ J. D. DONALDSON, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 8, S. 287–356, Interscience Publishers, J. Wiley, New York 1967.

⁹ M. VEITH, Z. Naturforsch. **33b**, 7 [1978].

¹⁰ A. I. KITAIGORODSKY, Molecular Crystals and Molecules, Academic Press, New York 1973.

¹¹ International Tables for X-ray Crystallography, Bd. I, Kynoch Press, Birmingham 1968.

¹² J. NEUBÜSER und H. WONDRAUSCHEK, Krist. Tech. **1**, 529 [1966].

¹³ W. FINK, Helv. Chim. Acta **47**, 498 [1964].

¹⁴ M. VEITH und H. BÄRNIGHAUSEN, Acta Crystallogr. **B 30**, 1706 [1974].

¹⁵ B. DELAUNAY, Z. Kristallogr. **84**, 132 [1933], (bzw. ¹¹).