

Untersuchung der Reaktion von Calcium mit Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinn(II) — Molekül- und Kristallstruktur des Benzyl-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannans

Matthias Westerhausen* und Thomas Hildenbrand

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Januar 1991)

Abstract

The reaction of calcium with bis[bis(trimethylsilyl)methyl]tin(II) in a solvent mixture of toluene and 1,2-dimethoxyethane yields calcium-bis{tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannanide}·2DME, tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannane and benzyl-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannane; only the first two compounds are synthesized in 1,2-dimethoxyethane. Calciumdistannanide·2DME forms the radicals $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Sn}^\cdot$ and $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{SnCa}^\cdot$ which could be characterized by their ESR-parameters with *g*-factors of 2.0094 and 2.0034, respectively. The tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannyl radical reacts with the solvent molecules to the above mentioned stannanes. The benzyl-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannane crystallizes from toluene/*n*-pentane in the monoclinic space group $P2_1/c$ ($a = 1258.4(3)$; $b = 1308.8(3)$; $c = 2358.3(5)$ pm; $\beta = 100.10(3)^\circ$; $Z = 4$). The tin atom is tetrahedrally coordinated with Sn–C-bonds of about 220 pm. The Sn–C–C-angle of the methylene group of the benzyligand is widened to 122° due to the steric demand of the three bis(trimethylsilyl)methyl substituents.

Zusammenfassung

Bei der Reaktion von Calcium mit Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinn(II) in einem Lösungsmittelgemisch von Toluol und 1,2-Dimethoxyethan entstehen Calcium-bis{tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannanid}·2DME, Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannan und Benzyl-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannan; in 1,2-Dimethoxyethan bilden sich nur die zwei erstgenannten Verbindungen. Das Calcium-distannanid·2DME zerfällt in die Radikale $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Sn}^\cdot$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{SnCa}^\cdot$, die ESR-spektroskopisch mit *g*-Faktoren von 2,0094 und 2,0034 nachgewiesen werden. Das Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannyl-Radikal reagiert dann mit dem Lösungsmittel zu den oben genannten Stannanen. Das Benzyl-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannan kristallisiert aus Toluol/*n*-Pentan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ($a = 1258.4(3)$; $b = 1308.8(3)$; $c = 2358.3(5)$ pm; $\beta = 100.10(3)^\circ$; $Z = 4$). Das Zinnatom ist mit SnC-Bindungslängen um 220 pm tetraedrisch koordiniert. Der SnCC-Winkel der Methylengruppe des Benzyliganden ist aufgrund dreier sterisch anspruchsvoller Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten auf 122° aufgeweitet.

Einleitung

Durch die Reaktion von Calcium mit Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) lassen sich in guten Ausbeuten und ohne beobachtbare Neben- oder Folgeprodukte die entsprechenden Calcium-diamide darstellen [1]. Wird diese Transmetallierung in Toluol durchgeführt, so isoliert man dimeres Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid], während in Tetrahydrofuran * oder in 1,2-Dimethoxyethan * das Diether-Addukt synthetisiert wird (Gl. 1).



Versuche, das zum Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] isoelektronische Bis(trimethylsilyl)methyl-Derivat 2 auf analogem Weg entsprechend Gleichung 2 darzustellen, führen aufgrund von Folgereaktionen mit noch vorhandenem Edukt 1 und dem Lösungsmittel zu Zinn(IV)-Verbindungen.



Die Bildung der Zinn(IV)-Derivate bei dieser Reaktionsführung ist um so überraschender, weil die Darstellung von Diallylcalcium aus Tetraallylstannan und Calciummetall in THF bei Raumtemperatur quantitativ gelingt [2,3]. Dibenzyl- und Divinylcalcium können aus der entsprechenden Blei(IV)-Verbindung in THF bei Raumtemperatur synthetisiert werden [3].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von sauerstofffreiem und nachgereinigtem Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Natrium/Benzophenon (Ether) bzw. Lithiumalanat (Kohlenwasserstoffe) getrocknet und unter Argon destilliert. Die deuterierten Lösungsmittel wurden entgast und mit Argon gesättigt. Das Calcium wurde bei 900 °C im Vakuum destilliert [4], das Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinn(II) entsprechend den Literaturvorschriften [5] dargestellt. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (62.896 MHz) wurden an einem Bruker AC250 Spektrometer und sowohl die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ - als auch die $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimente (39.761 bzw. 74.631 MHz für ^{29}Si - bzw. ^{119}Sn -NMR-Untersuchungen) an einem Bruker AM200 Spektrometer durchgeführt; positives Vorzeichen steht für eine Tieffeldverschiebung. Die IR-Spektren (Abschätzung der Intensität: vs sehr stark, s stark, m mittel stark, w schwach, sh Schulter) wurden an einem Perkin-Elmer Spectrophotometer 283 und 684 aufgezeichnet, auf eine Auflistung der Banden um 2900 und 1400 cm^{-1} wird wegen der Überlagerung mit CH-Schwingungen des Nujols verzichtet. Die ESR-Spektren wurden an einem Bruker ESR-Gerät ESP300 gemessen. Schmelzpunkte wurden unter Argon in zugeschmolzenen Kapillaren

* DME = 1,2-Dimethoxyethan, THF = Tetrahydrofuran.

ermittelt. Die Ausbeuten wurden auf den Bis(trimethylsilyl)methyl-Liganden bezogen, da sich während der Reaktion elementares Zinn abscheidet, das Calcium aber die Überschußkomponente darstellt. Bei den Verbrennungsanalysen wurde V_2O_5 zugesetzt.

Reaktion von Calcium mit Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinn(II) (1)

Sowohl in Toluol als auch in Benzol wurde keine Reaktion beobachtet.

(a) Reaktion in Toluol/DME: 0.15 g destilliertes Calcium (3.75 mmol) und 1.16 g Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]stannen (1) (2.65 mmol) wurden in einem Lösungsmittelgemisch von 5 ml Toluol und 2.5 ml DME im Ultraschallbad (Laboson 200 der Firma Bender & Hobein) fünf Tage lang behandelt. Die Abscheidung von elementarem Zinn führte nach einigen Stunden zur Trübung der nun gelborangen Lösung. Nach der Abtrennung von den Feststoffen (Zinn, Calcium) wurden alle flüchtigen Anteile bei Raumtemperatur im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde mit n-Pentan gewaschen, spektroskopisch reines Calcium-bis{tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannanid} · 2DME (3) blieb zurück (Ausbeute: 0.23 g; 0.16 mmol; 12%). Nach dem Einengen der n-Pentanlösung wurde mit wenig Toluol versetzt; durch fraktionierte Kristallisation konnten Benzyl-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannan (4) (Ausbeute: 0.11 g; 0.16 mmol; 6%) und Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannan (5) (Ausbeute: 0.26 g; 0.44 mmol; 17%) isoliert werden. Die niedrigen Ausbeuten an den Stannanen 4 und 5 beruhten auf Schwierigkeiten bei der Trennung durch Umkristallisation; die Reinigung durch Sublimation führte nicht zum Ziel.

(b) Reaktion in DME: 0.9 g destilliertes Calcium (22.5 mmol) und 2.5 g Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]stannen (1) (5.72 mmol) wurden in 25 ml DME gerührt. Innerhalb weniger Minuten trübte sich die Reaktionslösung durch abgeschiedenes Zinn. Nach zwei Tagen wurde wie oben aufgearbeitet. 1.3 g Calcium-bis{tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannanid} · 2DME (0.92 mmol; 48%) blieben als in Kohlenwasserstoffen unlöslicher Feststoff zurück. Aus der n-Pentanlösung, mit der der Reaktionsrückstand gewaschen wurde, ließen sich 0.38 g Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannan (5) (0.64 mmol; 11%) bei -60°C in Form sechseckiger Plättchen auskristallisieren.

Physikalische Daten

(a) Calcium-bis{tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannanid} · 2DME (3): Schmp. $123\text{--}124^\circ\text{C}$ (Zers.); NMR-Daten: Alle Spektren wurden an einer DME-Lösung in einem 5 mm-NMR Röhrchen vermessen, das mit Teflonringen in einem 10 mm-NMR-Röhrchen, das das Benzol- d_6 enthielt, zentriert wurde. ^1H : $\delta -0.03$ (SiMe_3); 0.10 (CH , $^2J(^{119}\text{SnH}) = 32\text{ Hz}$); 3.18 (DME, CH_3); 3.33 ppm (DME, OCH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: $\delta 6.04$ (SiMe_3 , $^1J(^{29}\text{SiC}) = 46.8\text{ Hz}$); 2.7 (SnCH , $^1J(^{119}\text{SnC}) = 135.9\text{ Hz}$); $^1J(^{29}\text{SiC}) = 40.3\text{ Hz}$); 59.00 (DME, CH_3); 72.57 ppm (DME, OCH_2); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$: $\delta -0.97$ ppm ($^2J(\text{SnSi}) = 47.2\text{ Hz}$); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$: $\delta +97.46$ ppm. IR-Daten (Nujolverreibung zwischen CsBr-Scheiben): 1275s , 1248vs , 1190m , 1158w , 1123s , 1077s , 1015s , 955w , 905sh , 845vs , 765m , 738w , 658m , 607w , 577m , 560m , 457m , 375w (breit). Massenspektrum (70 eV, Quellentemperatur 440 K , $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, m/e): 597 (4.04%; SnR_3); 525 (3.64%; $\text{SnR}_2\text{CHSiMe}_3$); 453 (37.76%; $\text{SnR}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$); 451 (25.74%; $\text{SnR}(\text{CHSiMe}_3)_2$); 438 (7.12%; SnR_2); 279 (16.38%; SnR); 129 (100%; CHSi_2Me_4); 90 (1.95%; DME); 73 (98.33%; SiMe_3). Anal. Gef: Ca, 2.7.

$\text{CaSn}_2\text{Si}_{12}\text{C}_{50}\text{H}_{134}\text{O}_4$ ber.: Ca, 2.83%. Wegen der Unlöslichkeit der Verbindung in Benzol konnte die Molmasse kryoskopisch nicht bestimmt werden.

(b) Benzyl-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannan (**4**): Schmp. 157–158 °C. NMR-Daten (Benzol- d_6): ^1H : δ –0.03 (SnCH); 0.28 (SiMe₃); 2.97 (SnCH₂C₆H₅); 6.9–7.4 ppm (Multipllett, Phenyl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ 5.43 (SiMe₃, $^3J(\text{SnC}) = 14.1$ Hz; $^1J(^{29}\text{SiC}) = 50.6$ Hz); 6.77 (SnCH, $^1J(^{119}\text{SnC}) = 143.4$ Hz; $^1J(^{29}\text{SiC}) = 39.0$ Hz); 29.11 (Benzyl-CH₂, $^1J(\text{SnC}) = 283.0$ Hz); 141.90 (*ipso*-C, $^2J(\text{SnC}) = 36.5$ Hz); 128.55 (*ortho*-C, $^3J(\text{SnC})$ vom Benzol- d_6 überlagert); 130.44 (*meta*-C, $^4J(\text{SnC}) = 28.9$ Hz); 125.17 ppm (*para*-C, $^5J(\text{SnC}) = 13.2$ Hz); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$: δ 1.26 ppm ($^1J(\text{SnSi}) = 26.9$ Hz); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$: δ +23.6 ppm. IR-Daten (Nujolverreibung zwischen KBr-Scheiben): 3030w, 1600m, 1492m, 1250vs, 1115w, 1030sh, 1015vs, 850vs, 770s, 760s, 728s, 700sh, 680m, 665m, 608m, 505w, 478m, 465sh. Massenspektrum (20 eV, Quellentemperatur 345 K, R = CH(SiMe₃)₂, m/e): 597 (1.85%; SnR₃); 439 (100%; HSnR₂). Anal. Gef.: C, 48.69; H, 9.43. SnSi₆C₂₈H₆₄ ber.: C, 48.88; H, 9.38%.

(c) Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannan (**5**): Schmp. 164 °C. NMR-Daten (Benzol- d_6): ^1H : δ 0.28 (SiMe₃); –0.03 (SnCH, $^2J(^{119}\text{SnH}) = 92.5$ Hz; $^3J(\text{HSnCH}) = 1.3$ Hz); 5.94 ppm (SnH, $^1J(^{119}\text{SnH}) = 1740$ Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ 4.40 (SiMe₃, $^1J(^{29}\text{SiC}) = 51.3$ Hz; $^3J(\text{SnC}) = 17.5$ Hz); 2.09 ppm (SnCH, $^1J(^{119}\text{SnC}) = 168.6$ Hz; $^1J(^{29}\text{SiC}) = 39.3$ Hz); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$: 2.29 ppm ($^2J(\text{SnSi}) = 29.6$ Hz); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$: δ –88.17 ppm. IR-Daten (Nujolverreibung zwischen CsBr-Scheiben): 1842m, 1258sh, 1250s, 1015m, 1008sh, 970w, 840vs, 770s, 755s, 680m, 638m, 602m, 478m. Massenspektrum (70 eV, Quellentemperatur 450 K, R = CH(SiMe₃)₂, m/e): 597 (1.24%; SnR₃); 583 (4.39%; $M^+ - \text{Me}$); 439 (62.68%; HSnR₂); 279 (23.75%; SnR); 273 (100%); 73 (40.90%; SiMe₃). Anal. Gef.: C, 42.02; H, 9.84. SnSi₆C₂₁H₅₈ ber.: C, 42.18; H, 9.78%.

Strukturbestimmung von Verbindung 4

Für eine Strukturbestimmung geeignete Einkristalle wurden durch Kühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Toluol/n-Pentan-Lösung auf –10 °C erhalten. Die Kristalle wurden unter Argon in dünnwandige Mark-Röhrchen eingeschmolzen und auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ zentriert. Die mit den Positionen von 29 Reflexen bei –120 °C im Bereich von $20.3 < 2\theta < 25.2^\circ$ bestimmten und verfeinerten Zellparameter sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zwei Orientierungs- bzw. Intensitätskontrollreflexe wurden alle 98 Reflexe gemessen und wiesen keinen Intensitätsabfall auf. Eine Absorptionskorrektur mit Hilfe des Programmsystems DIFABS [7] ergab eine nur geringfügige Verbesserung sowohl der R-Werte als auch der Standardabweichungen.

Alle Berechnungen wurden mit dem SHELXTL PLUS Programmsystem [8] durchgeführt. Die Struktur wurde mit Full-Matrix Least-Square Techniken verfeinert. Es wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome für Sn, Si und C nach Cromer und Mann [9] und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al. [10] verwendet. Die bei den Verfeinerungen minimalisierte Funktion war $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$. Obwohl die Wasserstoffatome größtenteils einer Differenz-Fouriersynthese entnommen werden konnten, wurden deren Ortskoordinaten unter Vorgabe einer C–H-Bindungslänge von 96 pm und idealer Geometrie berechnet und mit U_{eq} -Werten von $0.08 \cdot 10^6 \text{ pm}^2$ bei den Verfeinerungsläufen festgehalten. Eine zum Abschluß gerechnete Differenz-Fouriersynthese zeigte eine maximale Restelektronendichte von $1.06 \cdot 10^{30} \text{ e/m}^3$ in der Nähe des Zinnatoms. Der letzte Verfeinerungszyklus mit

Tabelle 1

Kristalldaten des Benzyl-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannans **4** sowie Angaben zur Messung

Formel	$\text{SnSi}_6\text{C}_{28}\text{H}_{64}$
Molmasse, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	688.05
Kristallabmessungen, mm	$0.2 \times 0.2 \times 0.3$
Raumgruppe [6]	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Meßtemperatur, $^{\circ}\text{C}$	-120
a , pm	1258.4(3)
b , pm	1308.8(3)
c , pm	2358.3(5)
β , $^{\circ}$	100.10(3)
Z	4
$F(000)$	1464
V , 10^6 pm^3	3823.9(15)
d_{ber} , $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.195
$\mu(\text{Mo-K}_{\alpha})$, mm^{-1}	0.869
Scanmodus und -breite	Wyckoff; 2°
Scangeschwindigkeit, $^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$	variabel, 2 bis 29 in ω
Meßbereich	$2.0 < 2\theta < 55$
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 \leq h \leq 16, 0 \leq k \leq 17, -30 \leq l \leq 30$
Gemessene Reflexe	9225
Symmetrieunabhängige Reflexe	8826 ($R_{\text{int}} = 4.81\%$ ^a)
Meßwerte N_o mit $I > 3\sigma(I)$ ^b	4811
Zahl der verfeinerten Parameter N_p	316
N_o/N_p	15.2/1
R ; R_w , %	5.43; 5.72
s ^c	1.51
Maximale Restelektronendichte, $\text{e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	1.06; -1.00

^a $R_{\text{int}} = \text{Übereinstimmungsfaktor zwischen äquivalenten und mehrfach gemessenen Reflexen} = \sum [I_{hkl} - \langle I_{hkl} \rangle] / \sum \langle I_{hkl} \rangle$. ^b Nur diese Werte werden bei der Verfeinerung berücksichtigt. ^c $s = [\sum (w |F_o| - |F_c|)^2 / (N_o - N_p)]^{1/2}$.

316 variablen Parametern konvergierte bei Werten von $R = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o| = 0.0543$ und $R_w = \sum [w(|F_o| - |F_c|)^2]^{1/2} / \sum [w |F_o|^2]^{1/2} = 0.0572$ mit $w^{-1} = [\sigma^2(|F_o|) + 0.0014 |F_o|^2]$.

Diskussion und Ergebnisse

Untersuchung der Reaktion

Zur Erhöhung der Reaktivität des elementaren Calciums wurde das Metall entsprechend den Literaturvorschriften [4] destilliert. In Toluol oder Benzol reagiert Calcium selbst unter Zuhilfenahme von Ultraschallbestrahlung nicht mit Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinn(II) (**1**). Die Zugabe von DME zur Toluollösung startet die Reaktion entsprechend Gleichung 2, erkennbar an der Abscheidung von elementarem Zinn. Das hier entstehende Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)methanid] (**2**) läßt sich jedoch nicht beobachten, sondern man gelangt durch Insertion von noch vorhandenem Edukt **1** in die Calcium-Kohlenstoff-Bindung zu dem Calcium-bis{tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannanid} $\cdot 2\text{DME}$ (**3**) (Gleichung 3), einer

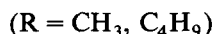
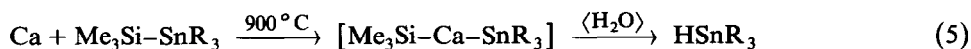
Verbindungsklasse, die als Lithium-Derivat große präparative Bedeutung erlangt hat [11].



Die Insertion des Zinn(II)-Derivats **1** in eine Metall–Kohlenstoff-Bindung wurde bereits von Lappert und Mitarbeitern untersucht [12]. So gelang die Darstellung von Eisen–Stannanid- und Molybdän–Stannanid-Verbindungen entsprechend Gleichung 4.



Die Darstellung von Calcium-stannanid-Derivaten gelang der Arbeitsgruppe um Mochida durch Kokondensation von Calcium und Trimethylsilyl-trimethylstannan bei 900 °C [13], wobei das Calciumatom in die Zinn–Silicium-Bindung eingeschoben wurde. Die hier entstandenen Produkte wurden ausgefroren, wäßrig aufgearbeitet und in Form ihrer Trialkylstannane (Trialkylzinnhydride) in niedrigen Ausbeuten isoliert und identifiziert (Gleichung 5).



Das Calcium-bis{tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannanid} · 2DME (**3**) zerfällt beim Lösen in DME an Tageslicht homolytisch in das Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannyl- und das Calcium-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannyl-Radikal (Fig. 1a). Die Lebensdauer des Radikals $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Sn}^\cdot$ beträgt in DME nur einige Stunden. Entsprechend Gleichung 6 durch UV-Lichtbestrahlung aus Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinn(II) (**1**) in DME dargestellte Radikale lassen sich ESR-spektroskopisch mit einem *g*-Faktor von 2.0094 ($\text{R}_3\text{Sn}^\cdot$ in Benzol: *g* = 2.0094 [14]) und einer Quartett-Hyperfeinaufspaltung von *a* = 2.1 G dem R_3Sn -Radikal zuordnen (Fig. 1d); auch hier wurde eine Halbwertszeit von nur wenigen Stunden festgestellt.



Lappert et al. [15] haben bei der oxidativen Addition von Bis(trimethylsilyl)methylhalogeniden an das Zinn(II)-Derivat **1** den radikalischen Reaktionsmechanismus ESR-spektroskopisch bestätigt (Gleichung 7). Das hier auftretende sowie auch das photochemisch erzeugte Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannyl-Radikal neigten aber weder zur Dimerisation noch zur H-Abstraktion vom Lösungsmittel [14], so daß in

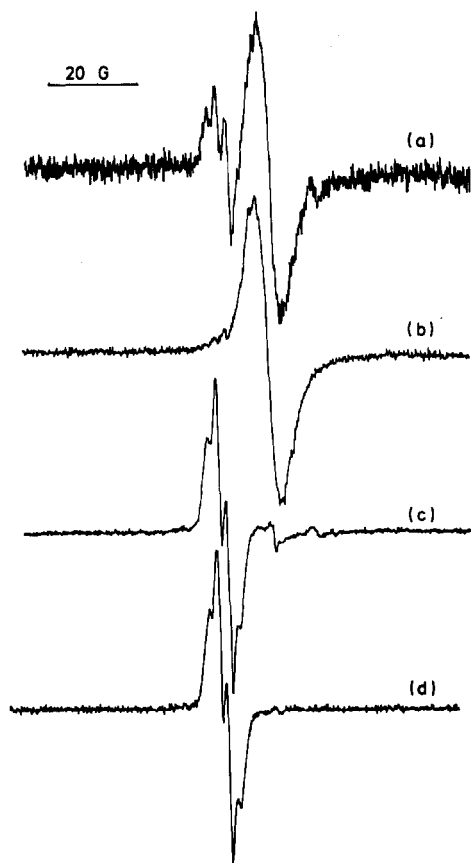
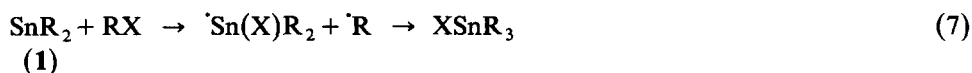


Fig. 1. ESR-Spektren (a) nach Lösen des Calcium-bis{tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannanids} · 2DME (3) in DME bei Zimmertemperatur im Tageslicht; (b) etwa 30 Stunden nach dem Lösen kann nur noch das Calcium-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannyl-Radikal beobachtet werden; (c) bei fünfminütiger Belichtung bei 254 nm bildet sich das Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannyl-Radikal; (d) photolytisch aus Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinn(II) (1) in DME erzeugtes Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannyl-Radikal.

Benzol eine Halbwertszeit von etwa einem Jahr bestimmt [16] und in Toluol das Vorliegen monomerer Einheiten [17] beobachtet wurden.



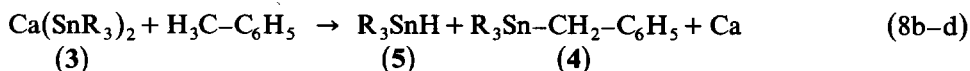
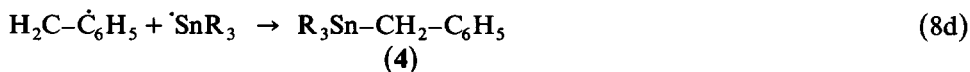
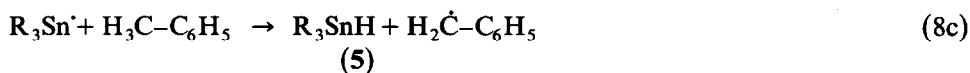
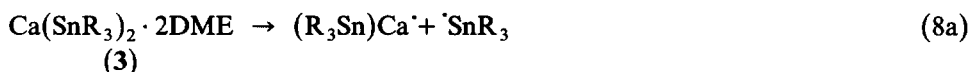
(R = CH(SiMe₃)₂; X = Cl, Br, I)

Das andere in Fig. 1a dargestellte Radikal mit einem *g*-Faktor von 2.0034 wird dem R₃SnCa[•] zugeschrieben, das in DME eine Lebensdauer von einigen Tagen aufweist. Etwa dreißig Stunden nach dem Lösen von Verbindung 3 findet man deswegen fast ausschließlich das Calcium-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannyl-Radikal (Fig. 1b, 1c).

Calcium(I)-Verbindungen RCa[•] wurden bereits von der Arbeitsgruppe um Bernath untersucht; so gelang beispielweise die Charakterisierung von Calcium-methanid [18], dargestellt aus Calcium und Tetramethylstannan, Calcium-monoal-

kylamid [19] und Calcium-cyclo-pentadienid [20] nach Kokondensation von Calciummetall und dem Alkylamin bzw. Cyclopentadien.

Das kurzlebige Radikal $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Sn}^\cdot$ greift sowohl Ether als auch Toluol unter H-Abstraktion an, wobei das Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannan (5) entsteht. Der sich daraus ergebende Reaktionsmechanismus, ausgehend von Verbindung 3, ist im Gleichungsschema 8 am Beispiel des Toluols dargestellt.



Die Summengleichung beschreibt die Entstehung aller isolierten Verbindungen. Das elementar abgeschiedene Calcium kann abfiltriert und identifiziert werden. Bei der Reaktionsführung in dem Lösungsmittelgemisch Toluol/DME ist der Anteil an Trialkylstannan 5 durch zusätzlichen Angriff des Ethers wesentlich höher als an Benzyl-trialkylstannan 4. Die Trennung des Derivats 3 von den Stannanen gelingt aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten in Kohlenwasserstoffen. Nach dem Abdestillieren von Toluol und DME im Vakuum bei Zimmertemperatur wird der Reaktionrückstand mit n-Pentan oder n-Hexan extrahiert, wobei Verbindung 3 zurückbleibt.

Spektroskopische Charakterisierung

Ausgewählte NMR-spektroskopisch ermittelte Parameter sowohl des Calciumdistannanids 3 als auch der Stannane 4 und 5 sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Ausgewählte NMR-Parameter von Zinn-Verbindungen mit dem Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten R bzw. dem Trimethylsilylmethyl-Liganden R' ^a

	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	$^2J(\text{Sn}^{29}\text{Si})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$^1J(\text{Sn}^{13}\text{C})$ ^b	$^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ ^b	Lit.
SnR_2 (1)	+ 2328	- 4.9	^c	50.7	+ 414.0	42.5	[21,22]
$\text{Ca}(\text{SnR}_3)_2 \cdot 2\text{DME}$ (3)	+ 97.5	- 1.0	47.2	2.7	135.9	40.3	
HSnR_3 (5)	- 88.2	+ 2.3	29.6	2.1	168.6	39.3	
$\text{H}_5\text{C}_6-\text{CH}_2-\text{SnR}_3$ (4)	+ 23.6	+ 1.3	26.9	6.8	143.4	39.0	
Me_3SnR	+ 9.7	+ 1.3	31.1	- 0.4	- 166.8	41.2	[22]
$\text{Me}_3\text{SnR}'$	+ 8.4	+ 2.5	25.4	- 4.1	251.0	48.3	[22]
SnR'_4	+ 24.3	+ 2.4	24.3	- 0.7	237.6	47.9	

^a Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz. Kopplungskonstanten $J(^{117}\text{SnX})$ werden nicht angegeben, da sie um den Faktor 1.0465 kleiner sind als die $J(^{119}\text{SnX})$ -Werte. ^b Kopplungskonstante zum silylierten Methylrest. ^c Wert nicht angegeben.

Tabelle 3

Charakteristische spektroskopische Parameter ausgewählter Triorganylstannane R_3SnH ^a

R	$\delta(^{119}Sn)$	$\delta(SnH)$	$^1J(^{119}SnH)$	$\nu(SnH)$	Lit.
Me	-104.5	4.73	1744	1837	[24,25]
C_2H_5	-40	4.83	1574	1816	[24,25a,26]
nC_3H_7		4.79	1605	1807	[24,27]
iC_3H_7		5.18	1505	1794	[28]
nC_4H_9	-89	4.78	1609	1813	[27,29]
iC_4H_9		4.88	1608	1817	[24,27]
$CH(SiMe_3)_2$	-88.2	5.94	1740	1842	
$CH_2-C_6H_5$		5.51	1770		[30]
C_6H_5	-148	6.84	1936	1843	[27,31]

^a Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz, Streckschwingungen in cm^{-1} .

Das Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinn(II) (1) sei hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt, ist jedoch aufgrund der für eine zinnorganische Verbindung ungewöhnlichen Oxidationsstufe zum Vergleich ungeeignet. Auffallend sind vor allem die im Vergleich zu anderen Stannanen [23] kleinen $^1J(^{119}Sn^{13}C)$ -Kopplungskonstanten des Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten. Werte um 160 Hz scheinen jedoch charakteristisch für an Zinn(IV) gebundene $(Me_3Si)_2CH$ -Liganden zu sein, da dieser Wert auch beim sterisch wenig belasteten Bis(trimethylsilyl)methyl-trimethylstannan beobachtet wird [22]. Weiterhin weist die Kopplungskonstante $^1J(^{119}Sn^{13}C)$ zur Methylengruppe des Benzylrestes in Derivat 5 mit 270 Hz einen deutlich größeren Betrag auf, der allerdings noch immer im unteren Bereich typischer $^1J(^{119}Sn^{13}C)$ -Werte [23] angesiedelt ist.

Die Kopplungskonstanten $^1J(^{29}Si^{13}C)$ der Methingruppe sind mit Werten um 40 Hz ebenfalls klein und offensichtlich typisch für den Bis(trimethylsilyl)methyl-Rest. Die monosilylierte, an Zinn(IV) gebundene Methylgruppe weist hingegen mit Werten von etwa 240 und 48 Hz für die Kopplungskonstanten $^1J(^{119}Sn^{13}C)$ und $^1J(^{29}Si^{13}C)$ wesentlich größere Beträge auf (Tabelle 2).

Die spektroskopischen Parameter des Hydrid-Substituenten im Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannan (5) werden in Tabelle 3 denjenigen ausgewählter Triorganylstannane gegenübergestellt. Mit einer Streckschwingung $\nu(SnH)$ von 1842 cm^{-1} und einer chemischen Verschiebung von 5.94 ppm werden Werte im oberen Bereich vergleichbarer Verbindungen [32] angenommen. Die Kopplungskonstante $^1J(^{119}SnH)$ liegt mit 1740 Hz im charakteristischen Bereich für Trialkylstannane. Nur im Triphenylstannan beobachtet man ungewöhnlich große NMR-Parameter mit einem $\delta(H)$ -Wert von 6.84 ppm und einer $^1J(^{119}SnH)$ -Kopplungskonstanten von 1936 Hz [27].

Massenspektroskopisch lassen sich keine Molekülionen nachweisen, sondern bei den Derivaten 3, 4 und 5 tritt mit der größten Masse das Kation $\{Sn[CH(SiMe_3)_2]_3\}^+$ auf, dessen beobachtetes Isotopenmuster mit dem berechneten übereinstimmt. Auch hier fällt also die ungewöhnliche Stabilität des Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannyl-Fragments auf.

Vergleicht man die spektroskopischen Parameter des Stannans R_3SnH 5 mit denen des Calcium-distannanids $\cdot 2DME$ (3) (Tabelle 2), so fallen vor allem die vom Betrag her größere $^2J(^{119}Sn^{29}Si)$ - und kleinere $^1J(^{119}Sn^{13}C)$ -Kopplungskonstante auf. Im allgemeinen sind die 1J -Werte negativ und die 2J -Kopplungskonstanten positiv

Tabelle 4

Abhängigkeit der Kopplungskonstanten (Hz) in Stannanen von dem elektropositiven Charakter der Liganden am Zinnatom ^a

	¹ J(¹¹⁹ SnX)	X	² J(¹¹⁹ SnH)	² J(Sn ²⁹ Si)	Lit.
SnH ₃ ⁺	2960	¹ H			[33]
SnH ₄	(-)1930	¹ H			[33,35]
SnH ₃ ⁻	109.4	¹ H			[33,35]
Me ₂ SnCl ₂	- 566	¹³ C	+ 68.9		[33]
Me ₃ SnCl	- 380	¹³ C	+ 58.2		[33]
Me ₂ SnH	- 352	¹³ C	+ 56.5		[33]
Me ₃ SnMe	- 340	¹³ C	+ 53.9		[33]
(Me ₃ Sn) ₂	- 240	¹³ C	+ 49		[33]
Me ₃ SnLi · 3THF	+ 155	¹³ C	- 6.2		[34]
RSnMe ₃	- 166.8	¹³ C	+ 91.1	31.1	[22]
R ₃ SnH (5) ^b	(-)168.6	¹³ C	(+)92.5	29.6	
R ₃ Sn-CH ₂ -C ₆ H ₅ (4) ^b	(-)143.4	¹³ C	(+)86.4	26.9	
(R ₃ Sn) ₂ Ca · 2DME (3)	135.9	¹³ C	32	47.2	

^a Kopplungskonstanten beziehen sich auf den zuerst genannten Organylrest, R = CH(SiMe₃)₂; Vorzeichen werden nur bei nachgewiesenen Fällen angegeben. ^b Vorzeichen in Analogie zu anderen Zinn(IV)-Verbindungen (siehe Text).

[33], allerdings kehren sich diese Verhältnisse bei dem Lithium-trimethylstannanid um (Me₃SnLi · 3THF: ¹J(¹¹⁹Sn¹³C) = + 155 Hz; ²J(¹¹⁹SnH) = - 6.2 Hz [34]). Die Ermittlung der Vorzeichen ist in unserem Fall durch die Auswertung der NMR-Spektren nach den Regeln 1. Ordnung nicht möglich, aber Derivat 3 zeigt ebenfalls eine deutlich von Verbindung 5 (²J(¹¹⁹SnH) = (+)92.5 Hz) abweichende ²J(SnH)-Kopplungskonstante von nur 32 Hz. Die betragsmäßige Verkleinerung der Kopplungskonstanten ¹J(¹¹⁹SnX) mit X als ¹H oder ¹³C verläuft parallel zur Erhöhung der Elektronendichte am Zinnatom (Tabelle 4). Die im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum beobachtete extreme Tieffeldverschiebung von + 97.5 ppm für das Calcium-bis{tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannanid} · 2DME (3) im Vergleich zu - 88.2 ppm für das entsprechende Stannan 5 läßt sich durch eine Erniedrigung der Koordinationszahl des Zinnatoms auf drei verstehen. Das Vorliegen getrennter Ionen erklärt ebenso die vollständige Unlöslichkeit dieser Verbindung in allen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Während beim Trimethylstannyl-Derivat die Lithium-Verbindung im Vergleich zum Stannan zu hohem Feld verschoben ist (Me₃SnH: δ(¹¹⁹Sn) = - 104.5 ppm [24]; Me₃SnLi · 3THF: δ(¹¹⁹Sn) = - 180.7 ppm [34]), findet man bei den Triphenylstannyl-Verbindungen umgekehrte Verhältnisse ((H₅C₆)₃SnH: δ(¹¹⁹Sn) = - 148 ppm [31]; (H₅C₆)₃SnLi/DME: δ(¹¹⁹Sn) = - 105.8 ppm [36]). ⁷Li-NMR-Untersuchungen zeigten bereits für das Lithium-triphenylstannanid eine abnehmende Anion-Kation-Wechselwirkung bei zunehmender Solvationsfähigkeit des Ethers [36], so daß in Diethylether ein Kontaktpaar, in DME hingegen ein solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegen soll.

Das Benzyl-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannan (4) wurde strukturanalytisch charakterisiert, weil uns seine Bildung aufgrund der zu erwartenden sterischen Hinderung überrascht hat.

Molekülstruktur

Figur 2 zeigt das Molekülstrukturmodell des Benzyl-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannans (**4**) sowie das Numerierungsschema. Die erste Laufzahl gibt die Zugehörigkeit des Atoms zum jeweiligen Organylrest an, wobei den Bis(trimethylsilyl)methyl-Liganden die Nummern 1, 2 und 3 zugeordnet werden, der Benzylrest die erste Laufzahl 4 aufweist; alle α -Kohlenstoffatome tragen als zweite Ziffer eine Null. Die Tabellen 5 und 6 geben die Ortskoordinaten und die thermischen Auslenkungsparameter U_{ij} an. In Tabelle 7 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

Das Zinnatom ist tetraedrisch von den vier Organylsubstituenten koordiniert. Die Zinn-Kohlenstoff-Bindungen sind mit etwa 220 pm (Tabelle 7) ungewöhnlich lang. Im Vergleich mit Tetramethylstannan sowie auch nach der modifizierten Schomaker–Stevenson-Regel [37] beträgt die Bindungsverlängerung etwa 6 pm. Ein Vergleich mit anderen Verbindungen, die das $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}$ -Fragment enthalten, zeigt eindeutig, daß diese Verlängerung auf den sterischen Anspruch der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe zurückzuführen ist (Tabelle 8). Das von Berndt und Mitarbeitern synthetisierte Stannaethen [43], in dem das Zinnatom die Koordinationszahl 3 aufweist, zeigt mit 216 pm eine deutlich kürzere Sn–C-Bindung. Aus dem Rahmen fällt hier das Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]distannan (**1**)₂, in dem das dreifach koordinierte Zinnatom in pyramidalen Umgebung extrem lange Sn–C-Abstände von 222 pm aufweist [38b]; das schon im NMR-spektroskopischen Vergleich aufgefallene Derivat **1** kristallisiert dimer in der "trans-bent"-Struktur und kann auch strukturell nicht zum Vergleich herangezogen werden.

Der C–Sn–C-Winkel folgt dem "Valence Shell Electron Pair Repulsion" (VSEPR) Modell (Tabelle 8). So weitet sich der C–Sn–C-Winkel am Zinnatom zu den Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten auf 123°, wenn die anderen Liganden sehr elektronegativer sind wie beispielsweise die Sauerstoffatome im 1,1,3,3-Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]-1,3-distanna-2,4,5-trioxolan [45]. Sowohl Mehrfachbindungen,

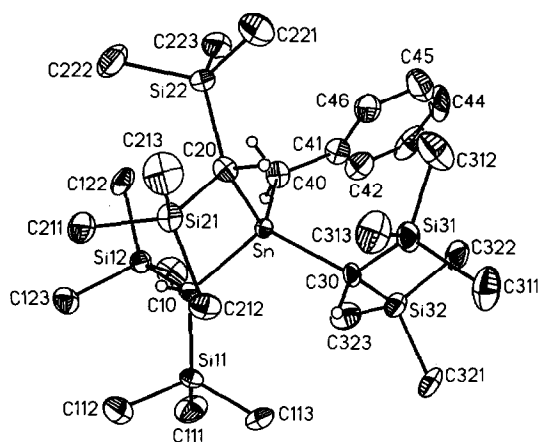


Fig. 2. Strukturmodell des Benzyl-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannans (**4**); der Übersichtlichkeit wegen sind nur die an die α -Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome eingezeichnet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Auf die Beschriftung der Atome C43 und C121 sowie der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Tabelle 5

Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) des Benzyltris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannans (**4**). Äquivalente isotrope U_{eq} -Werte sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Sn	2208(1)	1849(1)	1149(1)	17(1)
Si(11)	1069(2)	3437(2)	2175(1)	28(1)
Si(12)	− 443(2)	2506(2)	1091(1)	25(1)
Si(21)	2698(2)	4123(2)	535(1)	26(1)
Si(22)	2327(2)	2304(2)	− 362(1)	30(1)
Si(31)	5059(2)	1565(2)	1567(1)	32(1)
Si(32)	3517(2)	640(2)	2359(1)	31(1)
C(10)	981(6)	2818(7)	1443(3)	23(2)
C(111)	94(9)	2903(9)	2622(4)	49(4)
C(112)	750(9)	4845(8)	2060(4)	46(4)
C(113)	2418(8)	3394(8)	2669(4)	42(3)
C(121)	− 1057(9)	1415(8)	1435(5)	46(4)
C(122)	− 501(7)	2269(8)	300(4)	35(3)
C(123)	− 1374(7)	3634(7)	1133(4)	35(3)
C(20)	2652(6)	2694(6)	422(3)	22(2)
C(211)	1342(8)	4763(7)	344(4)	38(3)
C(212)	3254(7)	4466(7)	1304(4)	31(3)
C(213)	3622(8)	4740(8)	93(5)	45(4)
C(221)	3681(9)	2151(10)	− 594(5)	56(4)
C(222)	1494(9)	3266(8)	− 839(4)	49(4)
C(223)	1567(9)	1085(8)	− 550(4)	45(4)
C(30)	3685(6)	1626(6)	1796(3)	23(2)
C(311)	6143(9)	1327(9)	2207(6)	56(4)
C(312)	5196(9)	553(9)	1020(6)	57(4)
C(313)	5499(8)	2786(9)	1262(5)	49(4)
C(321)	4215(9)	1063(9)	3095(4)	49(4)
C(322)	4067(9)	− 639(7)	2217(4)	41(3)
C(323)	2066(8)	442(8)	2425(4)	42(3)
C(40)	1397(6)	400(6)	866(4)	27(3)
C(41)	1997(7)	− 606(6)	916(4)	30(3)
C(42)	1679(9)	− 1407(7)	1213(4)	42(3)
C(43)	2187(11)	− 2356(8)	1241(5)	53(4)
C(44)	3009(10)	− 2513(8)	948(6)	58(4)
C(45)	3326(9)	− 1729(9)	639(5)	56(4)
C(46)	2824(7)	− 776(8)	611(4)	39(3)

bei denen der ylidischen Grenzstruktur mit negativer Ladung am Zinnatom große Bedeutung zukommt [43], als auch Bindungen mit elektropositiven Elementen beanspruchen mehr Raum als Sn–C-Bindungen und führen konsequenterweise zur C–Sn–C-Winkelverkleinerung. Bei dem hier besprochenen Derivat **4** umgeben die vier Kohlenstoffatome das Zinnatom tetraedrisch mit Winkeln von $109 \pm 5^\circ$.

Die Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten weisen zwei für diese Reste typische Merkmale auf, die die enorme sterische Belastung in diesem Molekül bestätigen. Die Einebnung des α -Kohlenstoffatoms ist an der Aufweitung der Sn–C–Si- und Si–C–Si-Winkel auf Werte von 113 bis 127° erkennbar (Tabelle 7). Charakteristisch sind außerdem stark voneinander abweichende Sn–C(*n*0)–Si(*n*1)- und Sn–C(*n*0)–Si(*n*2)-Winkel, wobei der proximale Werte um 113° annimmt, während der distale

Tabelle 6

Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung aller Nicht-Wasserstoff-Atome. Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sn	15(1)	18(1)	17(1)	1(1)	1(1)	0(1)
Si(11)	32(1)	33(1)	21(1)	8(1)	9(1)	-5(1)
Si(12)	19(1)	29(1)	27(1)	1(1)	4(1)	0(1)
Si(21)	23(1)	23(1)	31(1)	-2(1)	5(1)	2(1)
Si(22)	35(1)	36(1)	18(1)	7(1)	5(1)	0(1)
Si(31)	18(1)	36(1)	39(1)	3(1)	0(1)	-3(1)
Si(32)	34(1)	31(1)	24(1)	4(1)	-2(1)	4(1)
C(10)	14(3)	33(4)	22(4)	6(3)	1(3)	-8(3)
C(111)	48(6)	77(8)	27(5)	3(6)	17(5)	4(5)
C(112)	59(7)	40(6)	40(6)	13(5)	13(5)	-5(5)
C(113)	46(6)	55(7)	21(4)	9(5)	-5(4)	-9(4)
C(121)	47(6)	43(6)	54(6)	-9(5)	27(5)	4(5)
C(122)	25(4)	44(5)	31(5)	0(4)	-12(4)	2(4)
C(123)	25(4)	41(5)	41(5)	3(4)	10(4)	-3(4)
C(20)	20(4)	21(4)	29(4)	-3(3)	11(3)	2(3)
C(211)	50(6)	31(5)	34(5)	4(4)	6(4)	8(4)
C(212)	29(4)	30(4)	33(5)	-10(4)	5(4)	-9(4)
C(213)	37(5)	44(6)	62(7)	-16(5)	25(5)	14(5)
C(221)	53(7)	72(8)	49(6)	16(6)	22(5)	-2(6)
C(222)	67(7)	45(6)	30(5)	6(6)	-7(5)	7(5)
C(223)	64(7)	39(6)	33(5)	11(5)	7(5)	-7(4)
C(30)	12(3)	24(4)	31(4)	4(3)	-1(3)	-3(3)
C(311)	31(5)	56(7)	76(8)	2(5)	-8(5)	8(6)
C(312)	42(6)	49(7)	84(9)	-2(5)	23(6)	-18(6)
C(313)	31(5)	55(6)	58(7)	-10(5)	4(5)	8(5)
C(321)	50(6)	56(7)	33(5)	16(5)	-18(5)	3(5)
C(322)	53(6)	27(5)	38(5)	11(5)	-7(5)	7(4)
C(323)	50(6)	46(6)	31(5)	-6(5)	13(5)	9(4)
C(40)	18(4)	25(4)	38(5)	-8(3)	5(3)	3(4)
C(41)	34(5)	13(4)	39(5)	-9(3)	-3(4)	-6(3)
C(42)	54(6)	27(5)	41(5)	-9(5)	-3(5)	0(4)
C(43)	74(8)	29(5)	44(6)	-17(6)	-20(6)	15(4)
C(44)	59(7)	21(5)	80(9)	19(5)	-25(7)	-12(5)
C(45)	37(5)	52(7)	73(8)	10(5)	-1(5)	-23(6)
C(46)	26(5)	49(6)	42(5)	0(4)	3(4)	-4(5)

Winkel um durchschnittlich 11° größer ist (Tabelle 7). Metall(IV)-Verbindungen mit drei planaren, zum $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Rest isoelektronischen Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden am Metallatom weisen in analoger Weise stark voneinander abweichende distale und proximale Sn-N-Si-Winkel auf [15c,46]. Eine Winkelaufweitung auf 122° am Methylenkohlenstoffatom der Benzylgruppe weist auch hier auf sterische Spannung hin. Bei dem bereits kristallographisch untersuchten Chlor-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannan [15b] wird ebenfalls eine Einebnung des α -Kohlenstoffatoms beobachtet, wenn auch deutlich geringer als in Derivat 4; der krasse Unterschied zwischen distalen und proximalen Winkeln konnte hier jedoch nicht festgestellt werden. Der Benzylrest weicht mit einem Torsionswinkel C30-Sn-C40-C41 von nur -23° stark von der gestaffelten Konformation zu den drei Bis(tri-

Tabelle 7

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) im Benzyl-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannan (4) ^a

	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3
Sn–C(<i>n</i> 0)	220.3(8)	219.3(8)	220.7(7)
C(<i>n</i> 0)–Si(<i>n</i> 1)	189.2(8)	188.8(8)	190.2(8)
C(<i>n</i> 0)–Si(<i>n</i> 2)	188.3(7)	189.4(8)	188.9(8)
Si(<i>n</i> 1)–C(<i>n</i> 11)	188.6(12)	188.3(10)	187.5(11)
Si(<i>n</i> 1)–C(<i>n</i> 12)	189.5(11)	188.2(9)	187.6(13)
Si(<i>n</i> 1)–C(<i>n</i> 13)	188.4(9)	187.4(12)	187.5(12)
Si(<i>n</i> 2)–C(<i>n</i> 21)	187.5(12)	189.0(13)	188.6(10)
Si(<i>n</i> 2)–C(<i>n</i> 22)	188.0(9)	187.9(11)	186.3(10)
Si(<i>n</i> 2)–C(<i>n</i> 23)	189.8(10)	187.4(11)	187.8(11)
Sn–C(40)	220.1(8)	C(43)–C(44)	135.6(19)
C(40)–C(41)	151.1(11)	C(44)–C(45)	135.8(17)
C(41)–C(42)	136.0(14)	C(45)–C(46)	139.4(16)
C(42)–C(43)	139.3(15)	C(46)–C(41)	138.3(14)
C10–Sn–C20	104.2(3)	C10–Sn–C30	114.2(3)
C10–Sn–C40	106.2(3)	C20–Sn–C30	107.9(3)
C20–Sn–C40	111.5(3)	C30–Sn–C40	112.7(3)
Sn–C10–Si11	127.0(4)	Sn–C10–Si12	113.7(4)
Sn–C20–Si21	113.3(4)	Sn–C20–Si22	125.9(4)
Sn–C30–Si31	120.4(4)	Sn–C30–Si32	113.1(4)
Sn–C40–C4	121.9(5)	Si11–C10–Si12	113.2(4)
Si21–C20–Si22	113.6(4)	Si31–C30–Si32	113.0(4)

^a Die Siliciumatome sind tetraedrisch koordiniert, und im Phenylrest treten nur Abweichungen der C–C–C-Winkel von 120° innerhalb der dreifachen Standardabweichungen auf.

methylsilyl)methyl-Liganden ab. Diese Anordnung erlaubt dem Phenylrest die Stellung zwischen den an C30 gebundenen Trimethylsilylgruppen. Der Phenylrest ist auf Deckung mit einem der Methylenwasserstoffatome angeordnet (Torsionswinkel: Sn–C40–C41–C42 +123°; H402–C40–C41–C42 0°). Die drei Bis(trimethylsilyl)-methyl-Substituenten ihrerseits sind propellerförmig am Zinnatom orientiert.

Tabelle 8

Ausgewählte Parameter in Verbindungen mit dem Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]stannyl-Fragment (R = CH(SiMe₃)₂) ^a

	KZ _{Sn} ^b	<i>d</i> (Sn–C) (pm)	C–Sn–C (°)	Lit.
[SnR ₂] ₂ (1) ₂	3	222	109	[38]
H ₅ C ₆ –CH ₂ –SnR ₃ (4)	4	220	109	
ClSnR ₃	4	218	114	[15b]
(OC) ₄ CrSnR ₂	3	219	98	[39]
R ₂ (Cl)Sn–Sn(Cl)R ₂	4	219	109	[40]
H ₄ C ₆ (P–C ₆ H ₅) ₂ SnR ₂	4	219	115	[41]
Ru ₃ (CO) ₁₀ (SnR ₂) ₂	4	220	105/111	[42]
(Me ₃ Si) ₂ C(B ^t Bu) ₂ C=SnR ₂	3	216	105	[43]
Si[CH ₂ CMe ₂ C] ₂ SnR ₂	4	218	110	[44]
(R ₂ Sn) ₂ (μ ₂ -O)(μ ₂ -O ₂)	4	^c	123	[45]

^a Mittelwerte. ^b Koordinationszahl des Zinnatoms. ^c Keine Angabe.

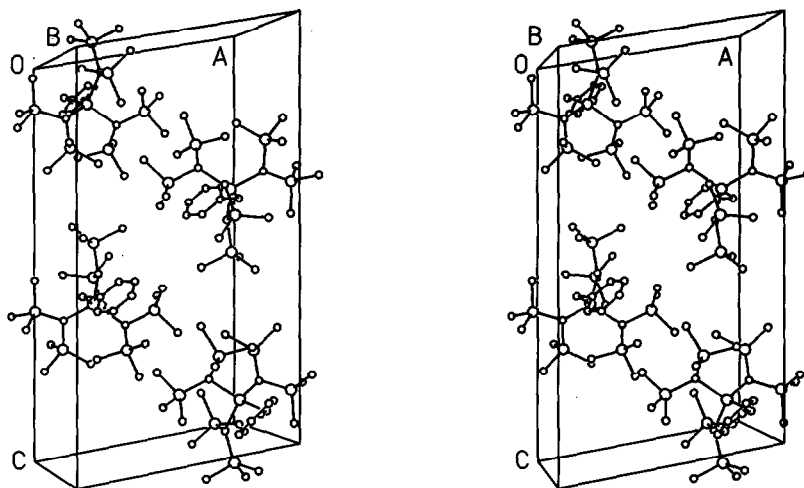


Fig. 3. Stereoskopische Darstellung der Anordnung der Benzyl-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannan-Moleküle in der Elementarzelle.

Kristallstruktur

Figur 3 zeigt die Anordnung der Benzyl-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannan-Moleküle in der Elementarzelle in stereoskopischer Darstellung. Durch die sterisch anspruchsvollen Reste treten die kürzesten intermolekularen Kontakte zwischen den Methylgruppen im Bereich der doppelten Van-der-Waals-Radien der Methylgruppe ($r(\text{CH}_3) = 200 \text{ pm}$ [47]) auf. Hieraus ergibt sich dann eine nur schwache Verzahnung und ein lockeres Gefüge der Moleküle.

Schlußbemerkung

Die isoelektronischen Substituenten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ zeigen in der Struktur der Zinn-Verbindungen eine erstaunliche Analogie. Die Zinn(II)-Verbindungen reagieren beide mit Calciummetall, wobei ein Metall-Metall-Austausch beobachtet wird. Während aber das Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zinn(II) nicht in die Ca-N-Bindung eingeschoben wird, entsteht hingegen in Gegenwart von DME durch Insertion des entsprechenden Derivats 1 das Calcium-bis{tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannanid} · 2DME (3), nach Untersuchungen von Brazier und Bernath [18] wahrscheinlich die Folge einer sehr schwachen CaC- σ -Bindung.

Dank

Wir danken Prof. Dr. G. Becker und Prof. Dr. J.J. Stezowski für ihre Unterstützung. Tabellen der F_o/F_c -Werte (32 Seiten), der berechneten Ortskoordinaten der Wasserstoffatome (2 Seiten) sowie eine vollständige Auflistung aller Bindungswinkel in Derivat 4 (1 Seite) können bei den Autoren angefordert werden.

Literatur

- 1 M. Westerhausen, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 96.
- 2 P. West und M.C. Woodville, U.S. Patent 3.766.281 (1973), C.A. 79 (1973) 137274t.

- 3 P. West und M.C. Woodville, U.S. Patent 3.763.251 (1973), C.A. 79 (1973) 137273s.
- 4 P. Ehrlich und H.J. Seifert in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. II, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1978, S. 917 und dort zitierte Literatur.
- 5 P.J. Davidson, D.H. Harris und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2268.
- 6 T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A. Space Group Symmetry, 2. Aufl., Reidel, Dordrecht, 1984.
- 7 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 159.
- 8 SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., 1989.
- 9 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1968) 321.
- 10 R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.
- 11 T. Sato, *Synthesis*, (1990) 259.
- 12 J.D. Cotton, P.J. Davidson und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2275.
- 13 (a) K. Mochida und T. Yamanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60 (1987) 3429; (b) K. Mochida, Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi, 46 (1988) 704.
- 14 P.J. Davidson, A. Hudson, M.F. Lappert und P.W. Lednor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 829.
- 15 (a) M.J.S. Gynane, M.F. Lappert, S.J. Miles und P.P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 256; (b) M.J.S. Gynane, M.F. Lappert, S.J. Miles, A.J. Carty und N.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2009; (c) M.F. Lappert, M.C. Misra, M. Onyszchuk, R.S. Rowe, P.P. Power und M.J. Slade, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 31.
- 16 J.D. Cotton, C.S. Cundy, D.H. Harris, A. Hudson, M.F. Lappert und P.W. Lednor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 651.
- 17 M.F. Lappert, *Pure Appl. Chem.*, 50 (1978) 703.
- 18 C.R. Brazier und P.F. Bernath, *J. Chem. Phys.*, 91 (1989) 4548.
- 19 A.M.R.P. Bopegedera, C.R. Brazier und P.F. Bernath, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 2779.
- 20 L.C. O'Brien und P.F. Bernath, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5017.
- 21 K.W. Zilm, G.A. Lawless, R.M. Merrill, J.M. Millar und G.G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7236.
- 22 B. Wrackmeyer, K. Horchler und H. Zhou, *Spectrochim. Acta, Part A*, 46 (1990) 809.
- 23 (a) T.N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* 59 (1973) 189; (b) V.S. Petrosyan, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 11 (1977) 115.
- 24 J. Dufermont und J.C. Maire, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 415.
- 25 (a) H. Kriegsmann und K. Ulbricht, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 328 (1964) 90; (b) R. Rodeglia und G. Engelhardt, *Z. Chem.*, 14 (1974) 319.
- 26 P.G. Harrison, S.E. Ulrich und J.J. Zuckermann, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5398.
- 27 M.-R. Kula, E. Amberger und H. Rupprecht, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 629.
- 28 M.L. Maddox, N. Flitcroft und H.D. Kaesz, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 50.
- 29 (a) H.C. Clark, J.T. Kwon, L.W. Reeves und E.J. Wells, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 907; (b) A.P. Tupciauskas, N.M. Sergeev und Y.A. Ustynyuk, *Org. Magn. Reson.*, 3 (1971) 655.
- 30 L. Verdonck und G.P. van der Kelen, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 532.
- 31 T.N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 279.
- 32 M.L. Maddox, N. Flitcroft und H.D. Kaesz, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 50.
- 33 R.K. Harris, J.D. Kennedy und W. McFarlane, in R.K. Harris und B.E. Mann (Hrsg.), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, 1978, S. 342.
- 34 J.D. Kennedy und W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 983.
- 35 T. Birchall und A.R. Pereira, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1087.
- 36 U. Edlund, T. Lejon, P. Pykkö, T.K. Venkatachalam und E. Buncl, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5982.
- 37 R. Blom und A. Haaland, *J. Mol. Struct.*, 128 (1985) 21.
- 38 (a) D.E. Goldberg, D.H. Harris, M.F. Lappert und K.M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 261; (b) D.E. Goldberg, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, K.M. Thomas, A.J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland und B.E.R. Schilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 2387.
- 39 J.D. Cotton, P.J. Davidson, D.E. Goldberg, M.F. Lappert und K.M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 893.
- 40 T.A.K. Al-Allaf, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 548.

- 41 R. Bohra, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und W.-P. Leung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 728.
- 42 C.J. Cardin, D.J. Cardin, G.A. Lawless, J.M. Power, M.B. Power und M.B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 203.
- 43 H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger und A. Berndt, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 559; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 546.
- 44 L.R. Sita und R.D. Bickstaff, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 5208.
- 45 C.J. Cardin, D.J. Cardin, M.M. Devereux und M.A. Convery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 1461.
- 46 M. Rannenberg, J. Weidlein und A. Obermeier, *Z. Naturforsch. B*, 46 (1991) im Druck, siehe auch dort zitierte Literatur.
- 47 J.E. Huheey, *Anorganische Chemie—Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, Berlin, 1988, S. 279.