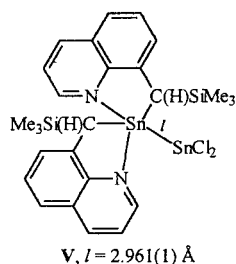


# Thermisch stabile Heterozweikernkomplexe mit zweiwertigen Metallzentren der Gruppe 14: $\text{Ar}_2\text{M}-\text{Sn}[\text{1,8}-(\text{NR})_2\text{C}_{10}\text{H}_6]$ ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ; $\text{Ar} = 2,6-(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3$ ; $\text{R} = \text{CH}_2\text{tBu}$ )\*

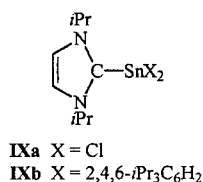
Christian Drost, Peter B. Hitchcock und Michael F. Lappert\*

Homozweikernzinn(II)-Verbindungen des Typs  $\text{Sn}_2\text{R}'_4$ , die keine verbrückenden Liganden enthalten, und deren Germanium(II)-Analoge sind intensiv untersucht worden.<sup>[1]</sup> Die erste kristallographisch charakterisierte Verbindung dieser Art **I** wurde vor 25 Jahren beschrieben,<sup>[2]</sup> danach vor wenigen Jahren die Verbindungen **II**,<sup>[3]</sup> **III**<sup>[4]</sup> und **IV**.<sup>[5]</sup> Nur eine kristalline Homozweikernzinn(II)-Verbindung mit zweiwertigen Zinnzentren und verschiedenen Liganden an diesen ist bekannt: das thermisch labile **V**.<sup>[6]</sup> Bei **I–III** sowie **V** liegen die Sn-Sn-Abstände  $l$  zwischen 2.77 und 2.91 Å (vgl. 2.81 Å bei tetraedrisch umgebenen Zinnzentren), während er in **IV**, in dem kurze Sn-F-Abstände vorliegen, mit 3.64 Å für eine nennenswerte Sn...Sn-Wechselwirkung zu groß ist. Die Verbindungen **I–IV**, nicht aber **V**, dissoziieren in Toluol und Methylcyclohexan entweder teilweise (**III** > **I**<sup>[1]</sup>) oder vollständig. Es gibt Belege dafür, daß sich aus dem kristallinen Cyclotrimer  $(\text{SnR}'_2)_3$  ( $\text{R}' = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) durch Photolyse von Lösungen der Verbindung in Methylcyclohexan bei 205 K intermediär das Dimer **VI** bildet.<sup>[7]</sup> Die beiden intermediär entstehenden Heterozweikernkomplexe **VII**<sup>[8]</sup> und **VIII**<sup>[9]</sup> wurden spektroskopisch sowie durch Abfangexperimente nachgewiesen.

- $\text{R}'_2\text{Sn}-l-\text{SnR}'_2$
- I**  $\text{R}' = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $l = 2.768(1)$  Å
- II**  $\text{R}' = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ,  $l = 2.825(1)$  Å
- III**  $\text{R}' = 2,4,6\text{-Me}_3\text{-2-tBuC}_6\text{H}_3$ ,  $l = 2.910(1)$  Å
- IV**  $\text{R}' = 2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $l = 3.64$  Å
- VI**  $\text{R}' = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$

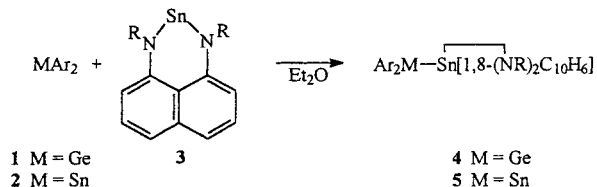


- $\text{R}'_2\text{M}-\text{Ge}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$
- VII**  $\text{R}'_2\text{M} = \text{Si}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$
- VIII**  $\text{R}'_2\text{M} = \text{Sn}(2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$



Wir berichten nun über die Synthese und Charakterisierung zweier neuartiger, thermisch stabiler, kristalliner Verbindungen: die erste thermisch stabile Heterozweikern-Ge<sup>II</sup>-Sn<sup>II</sup>-Verbindung **4** sowie die Sn<sup>II</sup>-Sn<sup>II</sup>-Verbindung **5**, die Metall-

Metall-Bindungen enthalten, die in Lösung erhalten bleiben. Setzt man das kristalline, monomere, basenstabilisierte, gelbe Diarylgermylen  $\text{GeAr}_2$  **1** oder -stannylene  $\text{SnAr}_2$  **2**<sup>[10]</sup> mit dem in Diethylether suspendierten, neuartigen, auf [(1,8-Dineopentylamino)naphthalin basierenden Stannylene **3**<sup>[11]</sup> um, erhält man nach der Aufarbeitung orangefarbene Kristalle von **4** bzw. **5** in guten Ausbeuten (Schema 1).



Schema 1. Synthese der Diarylmetall-Stannylene-Addukte **4** und **5** ( $\text{Ar} = 2,6-(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{tBu}$ ).

Von den Verbindungen **3–5** wurden befriedigende Elementaranalysen, EI-Massen- und Mehrkern-NMR-Spektren erhalten (Tabelle 1). Weiterhin wurden Kristalle von **5** rönt-

Tabelle 1. Ausgewählte Daten von **3–5**. Die NMR-Spektren wurden bei 298 K in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) oder  $\text{PhMe}/\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen.  $^1\text{H}$ -NMR: 250.0 MHz;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 62.86 MHz;  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 186.36 MHz.

**3**: orangefarben; 81 % Ausb.; Schmp. ca. 154 °C;  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 183$ ; EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%): 416 (40) [ $\text{M}^+$ ]

**4**: orangefarben; 72 % Ausb.; Schmp. ca. 115 °C;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.12$  (s, 18H,  $\text{CMe}_3$ ), 2.45 (s, 24H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.49 (br., 4H,  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ ), 6.39 (d, 4H, H-3/5,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.9$  Hz), 7.04 (t, 2H, H-4,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.9$  Hz), 6.74–7.15 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Naph}}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 29.6$  ( $\text{CC}_3$ ), 35.5 ( $\text{CC}_3$ ), 45.6 ( $\text{NC}_2$ ), 62.0 ( $\text{CH}_2$ ), 104.3, 111.8, 115.3, 125.7, 130.3, 140.8, 157.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ );  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = -58$ ; EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%): 812 (1) [ $\text{M}^+$ ]

**5**: orangefarben; 87 % Ausb.; Schmp. > 120 °C (Zersetzung);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.13$  (s, 18H,  $\text{CMe}_3$ ), 2.49 (s, 24H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.54 (br., 4H,  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ ), 6.39 (d, 4H, H-3/5,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.9$  Hz), 7.04 (t, 2H, H-4,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.8$  Hz), 6.75–7.15 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Naph}}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 29.5$  ( $\text{CC}_3$ ), 35.5 ( $\text{CC}_3$ ), 45.5 ( $\text{NC}_2$ ), 61.8 ( $\text{CH}_2$ ), 103.7, 111.1, 115.5, 125.6, 129.8, 140.9, 158.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ );  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = -30$  ( $\text{Sn}_{\text{Naph}}$ ), 275 ( $\text{Sn}_{\text{Ar}}$ ); EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%): 861 (3) [ $\text{M}^+$ ]

genstrukturanalytisch untersucht, Abbildung 1 zeigt eine Ansicht der Struktur. Der Komplex **3** ist in Diethylether und aliphatischen Kohlenwasserstoffen nur spärlich löslich, im Unterschied zu **1** und **2**,<sup>[10]</sup> die sich ebenso wie **4** und **5** in diesen Solventien leicht lösen.

Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle von **5** enthält zwei unabhängige Moleküle mit im wesentlichen gleicher Geometrie (wir beschreiben nur die Strukturparameter von einem Molekül) und ein Molekül Diethylether. Am besten läßt sich die Struktur von **5** als heteroleptisches Distannen beschreiben, bei dem die beiden unabhängigen Stannyleneinheiten **2** und **3** lediglich über die Sn-Sn-, Bindung“ verknüpft sind ( $\text{Sn1-Sn2}$  3.087(2) Å), die nur etwas länger ist als die in **I–III**, **V**<sup>[2–4, 6]</sup> und bei tetraedrisch umgebenem Zinn. Die Koordinationszahlen der Zinnatome in **5** sind verschieden: Das Sn1-Atom ist fünf- und das Sn2-Atom ist dreifach koordiniert. Die Sn1-C- und die Sn1-N-Abstände im  $\text{Sn1Ar}_2$ -Fragment von **5** sind beträchtlich kürzer als die in **2**.<sup>[10]</sup> Dies wurde in wesentlich stärker ausgeprägter

[\*] Prof. M. F. Lappert, Dr. C. Drost, Dr. P. B. Hitchcock  
The Chemistry Laboratory  
School of Chemistry, Physics and Environmental Science  
University of Sussex  
Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)  
Fax: (+44) 1273-677196  
E-mail: m.flappert@sussex.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Kommission (TMR-Grant, Kategorie 30, für C.D.) und vom EPSRC gefördert.

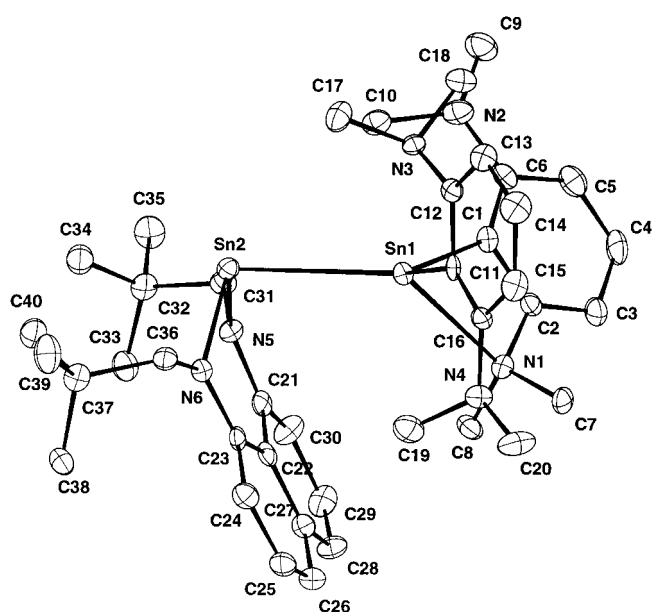


Abbildung 1. Ansicht der Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1-Sn2 3.087(2), Sn1-C1 2.196(7), Sn1-C11 2.186(6), Sn1-N1 2.517(5), Sn1-N3 2.580(5), Sn2-N5 2.083(6), Sn2-N6 2.086(6), C11-Sn1-C1 110.7(2), C1-Sn1-N1 59.9(2), C11-Sn1-N1 92.7(2), C11-Sn1-N3 59.2(2), C1-Sn1-N3 92.6(2), N1-Sn1-N3 132.2(2), C11-Sn1-Sn2 122.8(2), C1-Sn1-Sn2 122.6(2), N1-Sn1-Sn2 130.20(13), N3-Sn1-Sn2 97.32(13), N5-Sn2-N6 86.9(2), N5-Sn2-Sn1 95.8(2), N6-Sn2-Sn1 96.7(2).

Form bereits bei  $\text{Ar}_2\text{Sn} \cdot \text{BH}_3$ <sup>[13]</sup> nachgewiesen (Tabelle 2). Die Summe der drei Winkel Sn2-Sn1-C1, C1-Sn1-C11 und C11-Sn1-Sn2 an Sn1 beträgt  $356.1^\circ$ , demzufolge C1, C11 sowie Sn2 äquatorial in Form eines verzerrten Dreiecks um Sn1 ange-

Tabelle 2. Ausgewählte Strukturparameter der  $\text{SnAr}_2$ -Einheit von **5**,  $\text{SnAr}_2 \mathbf{2}^{[10]}$  und  $\text{Ar}_2\text{Sn} \cdot \text{BH}_3$ <sup>[13]</sup>

	<b>5</b>	<b>2</b>	$\text{Ar}_2\text{Sn} \cdot \text{BH}_3$
Sn-C [Å]	2.196(7), 2.186(6)	2.216(5), 2.212(5)	1.962(8), 1.959(8)
Sn-N [Å]	2.580(5), 2.517(5)	2.669(5), 2.607(5)	2.110(6), 2.110(6)
C-Sn-C' [°]	110.7(2)	105.6(2)	112.7(3)
Koordinationszahl	5	4	5

ordnet sind. Die Atome N1 und N3 besetzen quasi-axiale Positionen, und der N1-Sn1-N3-Winkel beträgt  $132.2(2)^\circ$ . Um Sn1 optimal mit Elektronen abzusättigen, sind die Sn1-C1- und Sn1-C11-Bindungen stark zu den koordinierenden Atomen N1 bzw. N3 gebogen, so daß die nichtbindenden Stickstoffatome N2 und N4 dem Sn1-Atom fernbleiben.

Die Summe ( $\Sigma$ ) der Bindungswinkel an Sn2 in **5** beträgt  $279.4^\circ$ , wobei sich Sn2 in einer pyramidalen ( $\text{PX}_3$ -artigen) Umgebung befindet (Bißwinkel: N5-Sn2-N6  $86.9(2)$ , N5-Sn2-Sn1  $95.8(2)$ , N6-Sn2-Sn1  $96.7(2)^\circ$ ); demzufolge weisen die drei  $\sigma$ -Bindungen zu Sn2 hauptsächlich p-Charakter auf. Dies

ist bei **V**<sup>[6]</sup> und **IXa**<sup>[14a]</sup> ähnlich, bei denen  $\text{SnCl}_2$  als Acceptor fungiert (Werte für **IXa** in eckigen Klammern):  $\Sigma = 282.6$  [282.0]; Cl-Sn-Cl'  $94.5(1)$  [95.9(1)], Cl-Sn-Sn'(C)  $91.8(1)$  [92.5(1)] und Cl'-Sn-Sn'(C')  $96.3(1)^\circ$  [95.6(1)°]; auch in **IXb** mit  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Pr}_3)_2$  als Acceptor ist dies ähnlich ( $\Sigma = 308.7^\circ$ ).<sup>[14b]</sup> Daraus folgern wir, daß die Sn2-Sn1-Bindung in **5** am besten beschrieben wird, wenn man die Sn1Ar<sub>2</sub>-Einheit als Donor und die Sn2[1,8-(NR)<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>]-Einheit als Acceptor ansieht, was nicht nur mit den Strukturdaten der SnAr<sub>2</sub>-Einheit von **5**, sondern auch mit den  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (siehe unten) in Einklang ist. Die Stickstoffatome N5 und N6 sind ungefähr trigonal-planar umgeben ( $\Sigma \approx 357^\circ$ ). Die an diese gebundenen Neopentylgruppen nehmen eine cisoid Anordnung ein. Das Sn2-Atom liegt geringfügig außerhalb der von N5, N6 sowie dem C<sub>10</sub>-Gerüst aufgespannten Ebene. Die Sn2-N5- (2.083(6) Å) und die Sn2-N6-Bindungslänge (2.086(6) Å) sind nicht außergewöhnlich und ähneln den durchschnittlichen Sn-N(SiMe<sub>3</sub>)- und Sn-N(R)-Bindungslängen von 2.095(5) Å in  $[\text{Sn}\{1,2-(\text{NSiMe}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\}]_2(\mu\text{-tmeda})$  (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin) und von 2.059(5) Å in  $[\text{Sn}\{1,2-(\text{NR})_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$ ,<sup>[15]</sup> die N(sp<sup>2</sup>)-Sn-N'(sp<sup>2</sup>)-Bindungswinkel von  $91.6(2)^\circ$  bzw.  $78.5(2)^\circ$  aufweisen.

Die bei Raumtemperatur aufgenommenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösungen von **4** und **5** enthalten so wie die von **1** und **2**<sup>[10]</sup> nur ein einziges NMe<sub>2</sub>-Signal. Dies weist auf einen schnellen Austausch zwischen den 2-Me<sub>2</sub>N-M- und den 6-Me<sub>2</sub>N-M-Gruppen hin (wie in **1** und **2**) oder darauf, daß die schwache dative Bindung im Feststoff, nicht aber in Lösung vorhanden ist (Messungen bei niedrigen Temperaturen wurden für **1** und **2**<sup>[10]</sup> bisher nicht durchgeführt). Das  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** enthielt ein

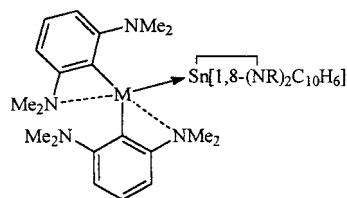
Signal bei  $\delta = -58$ , das von **5** hingegen zwei bei  $\delta = -30$  und  $275$ . Das niederfrequente Signal von **5** wird wegen dessen ähnlicher Verschiebung mit dem von **4** dem Sn-Atom der Sn[1,8-(NR)<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>]-Einheit zugeordnet. In Tabelle 3 sind diese Werte sowie die einiger ähnlicher Verbindungen aufgeführt. Signale bei nahezu gleichen Frequenzen weisen **4** ( $\delta = -58$ ), **5** ( $\delta = -30$  für die **3**-Einheit) und **IX** ( $\delta = -59.4$ ) auf, wobei die Zinnatome in diesen Verbindungen dreifach koordiniert und in Analogie zu **IX** die Acceptoren sind. Weiterhin ist die  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung der SnAr<sub>2</sub>-Einheit in **5** ( $\delta = 275$ ) von ähnlicher Größenordnung wie die von  $\text{Ar}_2\text{Sn} \cdot \text{BH}_3$  ( $\delta = 328$ ). Ein Vergleich mit nichtgebundenem  $\text{SnAr}_2$  **2** ( $\delta = 442$ ) ist problematisch, da sowohl die Koordinationszahl von Zinn als auch die Sn-N-Bindungsstärke verschieden sind (siehe oben). Aus den vorliegenden Ergebnissen folgern wir, daß die Bindung zwischen den beiden Zinnatomen in **5** am besten als dativ beschrieben wird, wobei die SnAr<sub>2</sub>-Einheit der Donor und die Sn[1,8-(NR)<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>]-Einheit der Acceptor ist. Analog dazu postulieren wir, daß in **4** die GeAr<sub>2</sub>-Einheit der Donor ist. Die kürzlich beschriebene kristalline Verbin-

Tabelle 3.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen ( $\delta$ ) von **5** und einigen Referenzverbindungen.

<b>5</b>	<b>4</b>	<b>2</b> <sup>[10]</sup>	<b>3</b>	$\text{SnCl}_2$ <sup>[6]</sup>	<b>IXa</b> <sup>[14a]</sup>	<b>IXb</b> <sup>[14b]</sup>	<b>X</b> <sup>[16]</sup>	<b>V</b> <sup>[6]</sup>	<b>I</b> <sup>[a][17]</sup>	$\text{Ar}_2\text{Sn} \cdot \text{BH}_3$ <sup>[13]</sup>
-30 <sup>[b]</sup> 275 <sup>[c]</sup>	-58	442	183	-388 -240 <sup>[d]</sup>	-59.4	710	-690 +413 <sup>[e]</sup>	-637.2 <sup>[f]</sup> 1264	692	328

[a] CP-MAS-NMR-spektroskopisch bestimmt. [b] Sn2. [c] Sn1. [d] In THF, J. M. Keates, persönliche Mitteilung. [e]  $J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 2135$  Hz. [f]  $\text{SnCl}_2$ .

dung  $\text{Sn}_2\text{tBu}_4$  **X** ist in konzentrierten Lösungen dimer, wird beim Verdünnen aber monomer.<sup>[16]</sup> Sowohl den Strukturdaten von kristallinem **5** als auch den NMR-Daten einer  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung von **5** zufolge wird die Bindung am besten durch **5a** beschrieben und analog dazu bei **4** am besten durch **4a**; zwei der  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen sind auch koordinativ an die Metallatome M gebunden, zumindest im Kristall.



**4a** M = Ge  
**5a** M = Sn

Die thermischen Stabilitäten von **4** und **5** unterscheiden sich deutlich von denen von  $(\text{LL})\text{SnSnCl}_2$  **V**, das in THF bei  $25^\circ\text{C}$  zu  $(\text{LL})\text{SnCl}$  reagiert.<sup>[6]</sup> So wie Intermediate für Reaktionen postuliert wurden, die analog zu den in Schema 1 gezeigten zwischen  $\text{Si}[1,2-(\text{NR})_2\text{C}_6\text{H}_4]$  [ $\equiv \text{Si}(\text{NN})$ ] mit  $\text{SnAr}_2$  zu  $\text{Sn}[\text{Si}(\text{NN})\text{Ar}]\text{Ar}$ <sup>[18]</sup> oder mit  $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  zu  $\text{M}[\text{Si}(\text{NN})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$  (M = Sn oder Pb) oder  $\text{GeH}[\text{Si}(\text{NN})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}][\text{Si}(\text{NN})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2\text{CH}_2]$  (M = Ge) verlaufen,<sup>[19]</sup> ist es offensichtlich, daß diese, wenn sie gebildet werden, durch einen schnellen 1,2-Shift eines Liganden von Sn oder M zu Si entstanden sind. Wir folgern, daß **3** möglicherweise ein schwächerer Donor als  $\text{Si}(\text{NN})$  ist und daß ein 1,2-Shift eines Liganden von **3** zu Ge oder Sn in **4** oder **5** ungünstig ist. Die Isolierung der stabilen Verbindungen **4** und **5** belegt diese Postulate.<sup>[18, 19]</sup> **4** und **5** könnten durchaus die ersten Verbindungen einer größeren Gruppe von Heterozweikernverbindungen mit zweiwertigen Metallzentren der Gruppe 14 sein.

### Experimentelles

**3**: Eine orangefarbene Lösung von  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ <sup>[20]</sup> (2.56 g, 5.83 mmol) in ca. 50 mL Hexan wurde durch eine Kanüle in eine Lösung von 1,8- $[\text{H}(\text{R})\text{N}]_2\text{C}_{10}\text{H}_6$ <sup>[11]</sup> (1.74 g) in 100 mL *n*-Hexan gegeben, ohne dabei zu rühren. Die klare Lösung wurde 72 h lichtgeschützt stehengelassen, wobei dunkelrote Kristalle von **3** entstanden. Nach dem Entfernen der überstehenden Lösung wurden die Kristalle mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei **3** in 81 % Ausbeute (1.96 g) erhalten wurde. **3** war in Benzol und Toluol bei Raumtemperatur nur spärlich löslich (schwach orangefarbene Lösungen), löste sich aber leicht in THF. Zur weiteren Reinigung wurde **3** aus heißem Toluol ( $> 100^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert, wobei sehr feine, orangefarbene Nadeln erhalten wurden, oder im Vakuum sublimiert ( $195-205^\circ\text{C}$ ,  $10^{-5}$  Torr).

**4** und **5**: Eine gelbe Lösung aus **1** (für **4**: 0.79 g, 1.979 mmol)<sup>[10]</sup> bzw. **2** (für **5**: 0.82 g, 1.842 mmol)<sup>[10]</sup> in ca. 50 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde über eine Kanüle zu einer Suspension aus **3** (für **4** 0.82 g, für **5** 0.76 g) und ca. 100 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gegeben. **3** löste sich langsam, und die orangefarbene Lösung wurde ca. 12 h gerührt. Man filtrierte, um nichtumgesetztes **3** zu entfernen, engte das Filtrat im Vakuum ein und kühlte es auf  $-30^\circ\text{C}$ , wobei orangefarbene, kubische Kristalle von **4** (1.16 g, 72 %) bzw. **5** (1.30 g, 87 %) erhalten wurden. Durch Umkristallisieren aus Hexan wurden von beiden Verbindungen sehr feine Nadeln erhalten.

Kristallstrukturanalyse von **5**:  $\text{C}_{84}\text{H}_{126}\text{N}_{12}\text{OSn}_4$ ,  $M_r = 1794.73$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 22.911(4)$ ,  $b = 18.441(6)$ ,  $c = 22.250(13)$  Å,  $\beta = 115.30(3)^\circ$ ,  $V = 8499(6)$  Å<sup>3</sup>,  $F(000) = 3688$ ;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.40$  g cm<sup>-3</sup>,

$\mu(\text{MoK}\alpha) = 14.2$  cm<sup>-1</sup>, Kristallabmessungen  $0.3 \times 0.2 \times 0.1$  mm<sup>3</sup>. Es wurden 12 145 Reflexe mit  $2 < \theta < 23^\circ$  aufgenommen, wovon 11 805 unabhängig waren.  $R1 = 0.047$  für 8396 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $wR2 = 0.09$  (für alle Daten),  $S = 0.989$ . Die Daten wurden bei 173(2) K auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer aufgenommen. Man führte eine Absorptionskorrektur durch, löste die Struktur mit Direkten Methoden und verfeinerte mit Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Methoden gegen  $F^2$  (SHELXL-93), wobei Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle des  $\text{Sn}_2$ -Komplexes sowie ein Diethylethermolekül. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-107662“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 9. November 1998 [Z 12641]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1113–1116

**Stichwörter:** Germanium • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Zinn

- [1] M. A. Della Bona, M. C. Cassani, J. M. Keates, G. A. Lawless, M. F. Lappert, M. Stürmann, M. Weidenbruch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1187, zit. Lit.
- [2] a) P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 317; b) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261; c) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387.
- [3] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1334.
- [4] M. Weidenbruch, H. Kilian, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 983.
- [5] U. Lay, H. Pritzkow, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 260.
- [6] W.-P. Leung, W.-H. Kwok, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1145.
- [7] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6390.
- [8] K. M. Baines, J. A. Cooke, C. E. Dixon, H. W. Liu, M. R. Netherton, *Organometallics*, **1994**, 13, 631.
- [9] M.-A. Chaubon, J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, *Chem. Commun.* **1996**, 2621.
- [10] C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Chem. Commun.* **1997**, 3595.
- [11] 1,8-Dineopentylaminonaphthalin wurde aus 1,8-Diaminonaphthalin durch Umsetzung mit a)  $t\text{BuC}(\text{O})\text{Cl}$ ,  $\text{NEt}_3$  in THF und b)  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  in THF erhalten (wie bei  $(t\text{BuCH}_2\text{N})_2\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ <sup>[12]</sup>).
- [12] C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1187, zit. Lit.
- [13] C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Organometallics* **1998**, 17, 3838.
- [14] a) N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 245; b) A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1157.
- [15] H. Braunschweig, B. Gehrhuis, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1922.
- [16] M. Weidenbruch, A. Stiller, H. Marsmann, K. Peters, H. G. von Schnering, *Eur. J. Chem.* **1998**, 1333.
- [17] K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7236.
- [18] C. Drost, B. Gehrhuis, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1997**, 1845.
- [19] B. Gehrhuis, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2624; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2514.
- [20] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 639.