

Azinkomplexe des (Pentamethylcyclopentadienyl)germanium- und -zinn-Kations

Franz X. Kohl^a, Ewald Schlüter^a, Peter Jutzi^{a*}, Carl Krüger^b,
Gotthelf Wolmershäuser^b, Peter Hofmann^c und Peter Stauffert^c

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld^a,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld,

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Lembkestr. 5, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München^c,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 10. Juni 1983

Die kationische (h^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)germanium- bzw. -zinn-Einheit reagiert aufgrund ihrer Elektrophilie mit Pyridin, Pyrazin sowie mit 2,2'-Bipyridin unter Bildung von Addukten 2–4. Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen am Pyridin- sowie am Bipyridinkomplex des $C_5Me_5Sn^+$ -Kations (2b, 4b) lassen eine Verzerrung der ursprünglichen h^5 -Bindung in Richtung auf eine h^2 - bzw. h^3 -Struktur erkennen. Die strukturellen Konsequenzen der Komplexbildungsreaktion werden im Rahmen einer Diskussion der Grenzorbitale der Komponenten verständlich.

Azine Complexes of the (Pentamethylcyclopentadienyl)germanium and -tin Cation

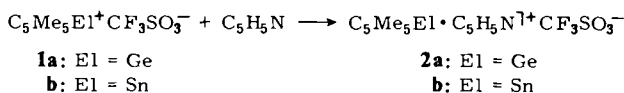
Because of their electrophilicity the cationic (h^5 -pentamethylcyclopentadienyl)germanium and -tin units react with pyridine, pyrazine, and 2,2'-bipyridine to form adducts 2–4. X-ray structure studies of the pyridine and bipyridine complexes of the $C_5Me_5Sn^+$ cation (2b, 4b) show a distortion of h^5 -bonding towards h^2 - and h^3 -structures. The structural consequences of the complexation reaction can be understood in terms of the frontier orbitals of the compounds.

(Pentamethylcyclopentadienyl)germanium- und -zinn-Verbindungen vom Typ C_5Me_5ElX ($El = Ge, Sn$)^{1–4}) besitzen aufgrund der Elektrophilie der $C_5Me_5El^+$ -Einheit nur bei Vorliegen sehr wenig nucleophiler Reste X^- (z. B. $X = BF_4$) ionischen Charakter. Schon im Fall der Trifluormethansulfonate ($X = CF_3SO_3$) wird eine Neigung zu kovalenten Kation-Anion-Wechselwirkungen beobachtet, wie aus dem Auftreten der Molekülpeaks in den Massenspektren der Salze hervorgeht. Mit stärker nucleophilen Resten (z. B. $X = Cl$) resultieren rein kovalente Spezies. Für die Umsetzung der $C_5Me_5El^+$ -Clusterkationen mit nucleophilen Neutralliganden (Nu) dürfte daher die Bildung von Komplexkationen der Art $C_5Me_5El \cdot Nu^{1+}$ erwartet werden.

Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über Addukte des (Pentamethylcyclopentadienyl)germanium- und -zinn-Kations mit Azinen und stellen die röntgenographisch bestimmten Strukturen des (Pentamethylcyclopentadienyl)(pyridin)zinn- sowie des (2,2'-Bipyridin)(pentamethylcyclopentadienyl)zinn-trifluormethansulfonats vor; des weiteren fügen wir eine auf MO-Modellrechnungen fußende Diskussion der Bindungsverhältnisse an.

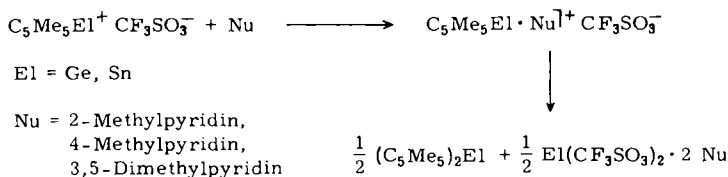
Synthese der kationischen (Pentamethylcyclopentadienyl)germanium- und -zinn-Azin-Komplexe

Über die Bildung des (Pentamethylcyclopentadienyl)(pyridin)zinn-trifluormethansulfonats (**2b**) bei der Umsetzung äquimolarer Mengen des Zinnsalzes **1b** mit Pyridin in Dichlormethan hatten wir bereits kurz berichtet⁵⁾. Hinsichtlich der Stöchiometrie der Adduktbildung zeigte sich hier, daß auch bei deutlichem Pyridinüberschuß nur das 1:1-Addukt erhalten wird, welches seinerseits auch bei mehrfacher Umkristallisation nicht an Pyridin verarmt. Analog zu **2b** gelingt die Darstellung des (Pentamethylcyclopentadienyl)(pyridin)germanium-trifluormethansulfonats (**2a**) durch Umsetzung des Germaniumsalzes **1a** mit Pyridin in Toluol.



Die in farblosen Nadeln kristallisierenden Komplexe **2a** und **b** neigen recht stark zur Zersetzung; bei Aufnahmen der Substanzen mit frischem Solvens sowie bei Verdünnen konzentrierter Lösungen erfolgt stets rasche Eintrübung. Wir führen diese Zersetzungsvorgänge auf Disproportionierungsreaktionen zurück, wie sie von Verbindungen des Typs $\text{C}_5\text{Me}_5\text{SnX}$ bekannt sind³⁾.

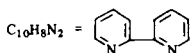
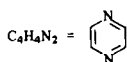
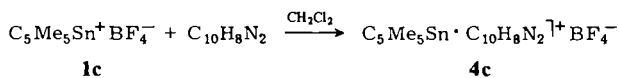
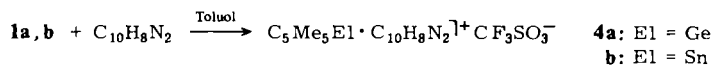
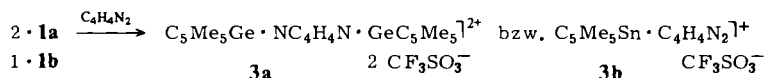
Komplizierter verlaufen die Umsetzungen der π -Komplexe **1a** und **b** mit alkylierten Pyridinen. Als Folge partieller Disproportionierung werden die erwarteten Addukte nicht bzw. nicht in reiner Form erhalten. So führen die Reaktionen von (Pentamethylcyclopentadienyl)germanium-trifluormethansulfonat (**1a**) mit 2-Methyl-, 4-Methyl- sowie 3,5-Dimethylpyridin zu Substanzgemischen.



Aufgrund der Löslichkeitsverhältnisse verarmen die Produkte bei der Kristallisation aus Toluol an dem anteilig gebildeten Metallocen, was durch Elementaranalysen bestätigt wird. Bei den Umsetzungen mit (Pentamethylcyclopentadienyl)zinn-trifluormethansulfonat (**1b**) überwiegt schließlich die Disproportionierung.

Die Umsetzung von **1a, b** mit Pyrazin in Toluol führt wiederum zu definierten Produkten. So wird im Falle der Zinnverbindung das 1:1-Addukt **3b** isoliert, während bei der Germaniumverbindung ein 2:1-Addukt (**3a**) anfällt, wobei das Pyrazin augenscheinlich als Brückenligand zwischen je zwei $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ge}^+$ -Einheiten fungiert. Die Identität der Pyrazinkomplexe **3a, b** ist elementaranalytisch und ¹H-NMR-spektroskopisch gesichert.

Bei der Umsetzung von **1a, b** sowie von (Pentamethylcyclopentadienyl)zinn-tetrafluoroborat (**1c**) mit 2,2'-Bipyridin werden die Addukte **4a–c** erhalten. Ihre Konstitution ist durch elementaranalytische und ¹H-NMR-spektroskopische Daten belegt.



Interessanterweise ist die Stabilität der kationischen 1:1-Addukte bzw. deren Tendenz zur Disproportionierung deutlich von der Nucleophilie des entsprechenden Gegenions abhängig. Addukte zwischen (Pentamethylcyclopentadienyl)germanium- bzw. -zinn-Kationen und Pyridin sind bisher nur dann stabil, wenn CF_3SO_3^- das Gegenion ist; mit BF_4^- als Gegenion erfolgt vollständige Disproportionierung. Bei den Addukten mit dem zweizähligen Bipyridin ist der Trend genau gegenläufig. Hier zeigen die Komplexe mit BF_4^- als Gegenion die vergleichsweise geringere Tendenz zur Disproportionierung. Die Diskussion der jeweiligen Bindungsverhältnisse (siehe unten) liefert dafür eine Erklärung.

Tab. 1. Kristallographische Daten von **2b** und **4b**

	2b	4b
Kristallform, -farbe	farblose Rhomben	orangerote Nadeln
Abmessungen	0.5 × 0.5 × 0.6 mm	0.8 × 0.2 × 0.3 mm
<i>a</i>	8.627(1) Å	8.6372(9) Å
<i>b</i>	19.170(2)	13.471(2)
<i>c</i>	12.024(1)	11.844(3)
α	90.0°	85.32(1)°
β	93.90(1)°	80.82(1)°
γ	90.0°	89.663(9)°
<i>V</i>	1983.9 Å ³	1355.87 Å ³
<i>d_c</i>	1.61 g cm ⁻³	1.37 g cm ⁻³
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	4	2
Wellenlänge λ (Mo- <i>Kα</i>); Graphit-Monochromator	0.71069 Å	0.71069 Å
Gesamtzahl Reflexe	6491	6137
beobachtete Reflexe	3518	4644
verfeinerte Parameter	226	280
<i>R</i>	0.047	0.065
<i>R_w</i>	0.050	0.102
Diffraktometer	NONIUS CAD-4	NONIUS CAD-4
Zähltechnik	ω -2 θ -Scan	ω -2 θ -Scan
Lösungsmethode	Schweratom	Schweratom

Aus dem Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und der Strukturdaten (siehe unten) geht hervor, daß es sich bei den hier beschriebenen π -Komplexen um Moleküle mit dynamischer Struktur handelt. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beobachtet man für die cyclopentadienylständigen Methylgruppen ausgemittelte Signale; dihapto- bzw. trihapto-Strukturen können auch bei tieferen Temperaturen nicht eingefroren werden. Die zu beobachtende Moleküldynamik ist mit derjenigen von isolobalen Spezies wie $\text{C}_5\text{Me}_5\text{-GeCl}_4^4$, $\text{C}_5\text{R}_5\text{SnCl}^{4,6}$, $\text{C}_6\text{Me}_7^{1+7}$, $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Al(Me)Cl}^8$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{AlMe}_2^9$ und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{PBu}^{1+10}$ vergleichbar.

Röntgenstrukturdaten der Komplexe 2b und 4b

Kristallographische Daten von **2b** und **4b** sind in Tab. 1, Atomkoordinaten und ausgewählte Bindungsabstände in Tab. 2–5 aufgeführt¹¹⁾.

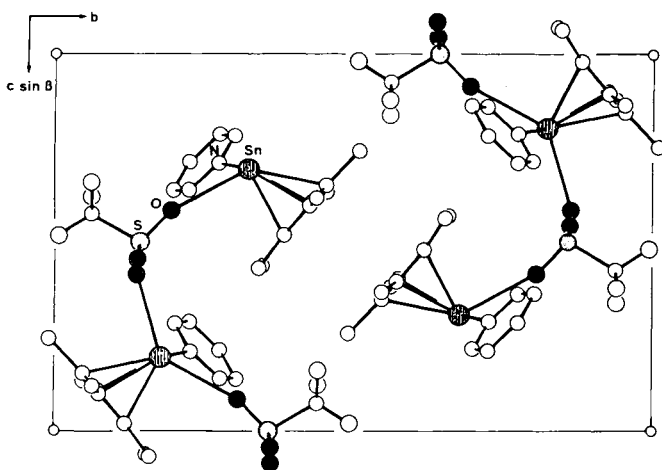


Abb. 1. Elementarzelle von **2b**

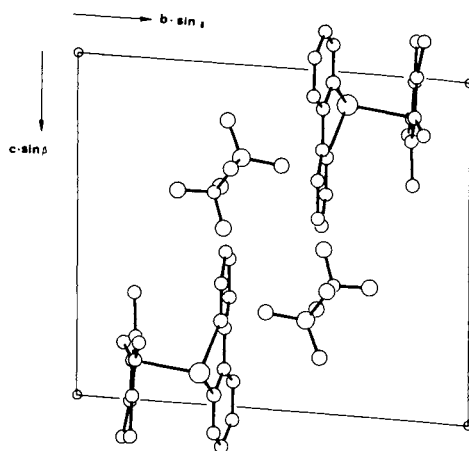
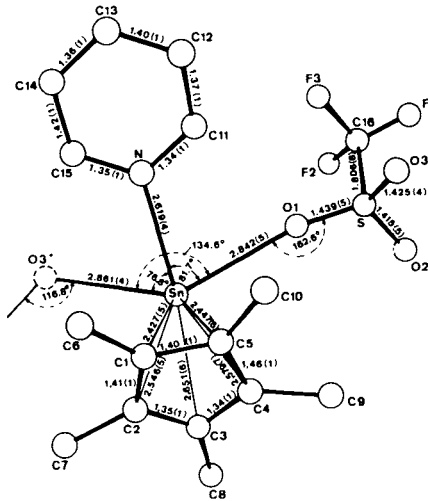
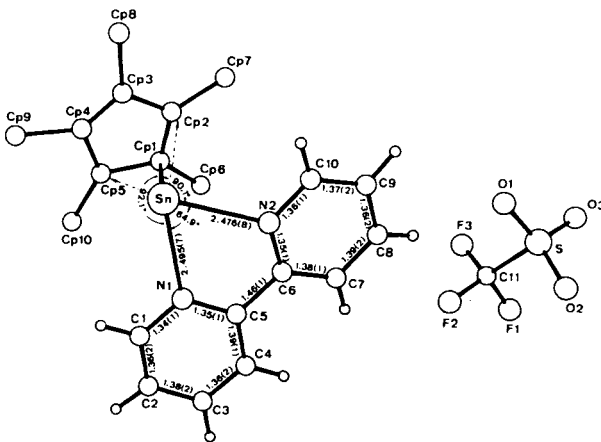


Abb. 2. Elementarzelle von **4b**

Abb. 3. Struktur von **2b**Abb. 4. Struktur von **4b**

Aus einem Vergleich der Packungsdiagramme der Verbindungen **2b** (Abb. 1) und **4b** (Abb. 2) ist ersichtlich, daß die Besetzung einer Koordinationsstelle am Zinn durch ein weiteres Stickstoffatom des Bipyridins (**4b**) die intermolekulare Anordnung im Gitter im Vergleich zum Pyridin-Addukt (**2b**) wesentlich ändert. Während in **2b** eindimensional-polymere Ketten über O – Sn – O-Bindungsbeziehungen ausgebildet werden, liegen in **4b** diskrete Ionenpaare im Gitter vor. Die wiederkehrenden Einheiten in **2b** und **4b** sind zusammen mit einigen wesentlichen Bindungsdaten in Abb. 3, 4 wiedergegeben. In beiden Verbindungen sind die Ringebenen der heterocyclischen Liganden nahezu koplanar (Interplanarwinkel $14,8^\circ$ bzw. $13,4^\circ$) zur Ebene des Pentamethylcyclopentadienyl-Systems eingestellt. Durch diese Anordnung der Liganden ergibt sich ein gutes Raumangebot für das freie Elektronenpaar am Zinn. Beide planaren Sechs-

Tab. 2. Atomkoordinaten von 2b

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
SN	0.2950(1)	0.3229(1)	0.3060(1)	0.042	0.063	0.054	-0.002	0.004	-0.012
S	0.2403(1)	0.1417(1)	0.5011(1)	0.058	0.072	0.062	-0.003	0.003	-0.004
P1	0.2396(9)	0.0060(2)	0.4818(4)	0.389	0.073	0.152	-0.015	0.000	0.000
P2	0.1532(9)	0.0600(3)	0.3393(4)	0.307	0.180	0.136	-0.062	-0.090	-0.044
P3	0.3886(8)	0.0598(3)	0.3808(5)	0.261	0.200	0.191	0.046	0.091	-0.075
O1	0.2575(6)	0.1935(2)	0.4163(4)	0.144	0.092	0.107	-0.008	0.017	0.017
O2	0.0913(5)	0.1393(3)	0.5432(4)	0.073	0.188	0.140	0.008	0.033	-0.001
O3	0.3642(4)	0.1374(2)	0.5854(3)	0.087	0.134	0.092	0.006	-0.030	-0.024
N	0.5755(4)	0.2736(2)	0.2890(3)	0.048	0.093	0.080	0.004	0.006	-0.025
C1	0.4069(5)	0.4266(2)	0.3949(4)	0.047	0.067	0.092	-0.001	0.012	-0.022
C2	0.2644(6)	0.4521(2)	0.3480(4)	0.085	0.059	0.060	0.005	-0.007	-0.001
C3	0.1475(6)	0.4249(3)	0.4037(5)	0.051	0.073	0.115	0.001	0.011	-0.021
C4	0.205(1)	0.3818(3)	0.4834(5)	0.159	0.073	0.086	-0.037	0.073	-0.025
C5	0.3742(8)	0.3812(3)	0.4818(4)	0.132	0.066	0.063	0.034	-0.041	-0.019
C6	0.5671(7)	0.4530(4)	0.3671(9)	0.070	0.141	0.290	-0.048	0.065	-0.108
C7	0.243(1)	0.5095(4)	0.2555(7)	0.267	0.072	0.095	0.027	-0.027	0.014
C8	-0.0268(8)	0.4376(5)	0.3820(9)	0.055	0.169	0.319	0.010	0.009	-0.116
C9	0.116(2)	0.3401(5)	0.5705(8)	0.397	0.144	0.148	-0.096	0.188	-0.036
C10	0.489(2)	0.3472(5)	0.5649(8)	0.353	0.158	0.143	0.143	-0.170	-0.061
C11	0.6278(6)	0.2241(3)	0.3612(5)	0.070	0.085	0.097	0.002	0.005	-0.012
C12	0.7756(7)	0.1973(3)	0.3629(6)	0.072	0.109	0.098	0.014	0.000	-0.018
C13	0.8751(6)	0.2245(3)	0.2869(6)	0.059	0.108	0.109	0.014	0.000	-0.026
C14	0.8254(6)	0.2746(3)	0.2123(5)	0.058	0.110	0.090	-0.006	0.015	-0.029
C15	0.6716(5)	0.2997(3)	0.2159(4)	0.051	0.102	0.084	-0.006	0.009	-0.031
C16	0.256(1)	0.0610(4)	0.4253(5)	0.154	0.107	0.084	-0.007	0.009	-0.019
H11	0.5518	0.2040	0.4245	0.050					
H12	0.8378	0.1673	0.4356	0.050					
H13	0.9752	0.2042	0.2626	0.050					
H14	0.8903	0.2927	0.1361	0.050					
H15	0.6384	0.3318	0.1548	0.050					
H001	0.6467	0.4156	0.3885	0.060					
H002	0.5688	0.4632	0.2868	0.060					
H003	0.5946	0.4958	0.4122	0.060					
H004	0.3392	0.5103	0.2117	0.060					
H005	0.1508	0.5008	0.2069	0.060					
H006	0.2360	0.5569	0.2931	0.060					
H007	-0.0505	0.4462	0.3009	0.060					
H008	-0.0836	0.3942	0.4042	0.060					
H009	-0.0588	0.4776	0.4267	0.060					
H010	0.0126	0.3233	0.5300	0.060					
H011	0.1752	0.3011	0.5982	0.060					
H012	0.0866	0.3728	0.6306	0.060					
H013	0.4395	0.3008	0.5888	0.060					
H014	0.5849	0.3372	0.5308	0.060					
H015	0.5041	0.3768	0.6323	0.060					

Temperaturfaktoren der Form:

Isotrop : $U = B/8\pi^2$;

Anisotrop: $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + U_{33}l^2c^2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*))$

Tab. 3. Atomkoordinaten von 4b

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
SN	0.1578(1)	0.3120(1)	0.9088(1)	0.039	0.053	0.072	0.002	-0.004	-0.009
S	0.9689(2)	0.4173(2)	0.2700(2)	0.049	0.112	0.049	-0.006	-0.005	-0.013
O1	0.8079(8)	0.3898(7)	0.3041(6)	0.055	0.187	0.078	-0.029	-0.010	-0.002
O2	1.005(1)	0.5199(6)	0.2835(8)	0.108	0.107	0.123	-0.017	-0.021	-0.010
O3	1.0427(9)	0.3814(7)	0.1637(6)	0.087	0.186	0.057	0.013	-0.004	-0.034
N1	0.4128(7)	0.3490(5)	0.9705(6)	0.047	0.062	0.072	-0.001	-0.008	-0.009
N2	0.3722(8)	0.3655(5)	0.7511(6)	0.053	0.069	0.068	-0.005	-0.010	0.002
F1	1.216(1)	0.363(1)	0.3584(8)	0.088	0.302	0.133	0.056	-0.050	-0.029
F2	1.016(1)	0.3717(8)	0.4798(6)	0.156	0.254	0.056	0.048	-0.032	-0.023
F3	1.047(2)	0.2541(8)	0.3787(9)	0.276	0.118	0.167	0.031	-0.079	0.008
C1	0.424(1)	0.3482(7)	1.0817(8)	0.059	0.088	0.063	0.001	-0.010	-0.017
C2	0.560(1)	0.3687(8)	1.1188(9)	0.079	0.086	0.076	0.012	-0.030	-0.025
C3	0.691(1)	0.3962(8)	1.039(1)	0.059	0.086	0.100	0.003	-0.035	-0.028
C4	0.680(1)	0.3985(7)	0.9260(9)	0.052	0.074	0.083	-0.005	-0.012	-0.009
C5	0.5398(9)	0.3743(5)	0.8915(7)	0.043	0.050	0.070	-0.001	-0.007	-0.009
C6	0.5202(9)	0.3758(6)	0.7714(7)	0.044	0.053	0.066	-0.005	-0.004	0.000
C7	0.642(1)	0.3878(8)	0.681(1)	0.048	0.094	0.102	-0.008	-0.003	0.000
C8	0.612(1)	0.387(1)	0.5690(9)	0.075	0.143	0.063	-0.006	0.012	0.005
C9	0.462(2)	0.3772(9)	0.5489(9)	0.095	0.117	0.057	-0.002	-0.010	0.000
C10	0.344(1)	0.3665(8)	0.6417(8)	0.065	0.090	0.068	0.001	-0.013	0.001
C11	1.065(2)	0.347(1)	0.377(1)	0.094	0.141	0.072	0.016	-0.030	-0.014
CP1	0.227(1)	0.1401(7)	0.887(1)	0.045	0.047	0.196	0.006	-0.015	-0.023
CP2	0.115(2)	0.1485(7)	0.817(1)	0.107	0.059	0.094	0.003	-0.023	-0.021
CP3	-0.027(1)	0.1473(8)	0.885(2)	0.057	0.063	0.201	-0.002	-0.024	-0.044
CP4	-0.013(2)	0.1400(9)	0.991(2)	0.106	0.061	0.138	-0.015	0.058	-0.024
CP5	0.142(3)	0.1352(7)	1.005(1)	0.207	0.044	0.097	0.002	-0.047	-0.007
CP6	0.406(2)	0.117(1)	0.836(3)	0.063	0.088	0.470	0.015	0.027	-0.060
CP7	0.139(4)	0.145(1)	0.688(2)	0.423	0.102	0.111	-0.051	-0.058	-0.029
CP8	-0.181(2)	0.157(1)	0.835(2)	0.107	0.113	0.412	0.018	-0.137	-0.077
CP9	-0.122(3)	0.135(1)	1.111(2)	0.340	0.085	0.338	-0.055	0.265	-0.030
CP10	0.225(4)	0.116(1)	1.112(2)	0.558	0.083	0.199	-0.041	-0.234	0.043
H1	0.3290	0.3348	1.1366	0.050	Temperaturfaktoren der Form:				
H2	0.5630	0.3615	1.2017	0.050	Isotrop : $U = 8/8 \pi^2$;				
H3	0.7855	0.4174	1.0627	0.050	Anisotrop: $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2}$				
H4	0.7703	0.4193	0.8679	0.050	$+ U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^*$				
H7	0.7458	0.3941	0.6926	0.050	$+ 2U_{23}klb^*c^*)$				
H8	0.6941	0.3879	0.5029	0.050					
H9	0.4350	0.3757	0.4707	0.050					
H10	0.2376	0.3607	0.6291	0.050					

Tab. 4. Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **2b**

Sn-C1	2.427(5)	C1-C2	1.405(7)	N-Sn-O1	81.7(1)	O1-S-O2	114.6(3)
Sn-C2	2.546(5)	C2-C3	1.353(8)	N-Sn-C1	89.3(1)	O1-S-O3	115.8(3)
Sn-C3	2.651(6)	C3-C4	1.34(1)	N-Sn-C2	118.4(2)	O1-S-C16	102.7(3)
Sn-C4	2.579(7)	C4-C5	1.46(1)	N-Sn-C3	140.8(2)	O2-S-O3	113.6(3)
Sn-C5	2.447(6)	C5-C1	1.404(8)	N-Sn-C4	123.6(2)	O2-S-C16	104.7(4)
Sn-N	2.619(4)	C1-C6	1.531(8)	N-Sn-C5	91.5(2)	O3-S-C16	103.4(3)
Sn-O1	2.842(5)	C2-C7	1.57(1)	O1-Sn-C1	124.4(2)	Sn-O1-S	162.6(3)
N-C11	1.344(8)	C3-C8	1.528(9)	O1-Sn-C2	137.8(2)	N1-C11-C12	123.0(6)
N-C15	1.345(7)	C4-C9	1.56(1)	O1-Sn-C3	111.3(2)	C11-C12-C13	117.5(6)
S-O1	1.439(5)	C5-C10	1.51(1)	O1-Sn-C4	86.9(2)	C12-C13-C14	120.9(6)
S-O2	1.415(5)	C11-C12	1.374(9)	O1-Sn-C5	91.7(2)	C13-C14-C15	118.2(5)
S-O3	1.425(4)	C12-C13	1.40(1)	C11-N-C15	119.3(4)	C14-C15-N	121.0(5)
S-C16	1.806(8)	C13-C14	1.36(1)				
Sn-O3	2.861(4)	C14-C15	1.415(8)				

Tab. 5. Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **4b**

Sn-Cp1	2.41(1)	N2-C10	1.36(1)	N1-Sn-Cp1	92.1(3)	C6-N2-C10	119.9(8)
Sn-Cp2	2.59(1)	C6-C7	1.38(1)	N1-Sn-Cp2	121.1(3)	N1-C1-C2	122.4(9)
Sn-Cp3	2.80(1)	C7-C8	1.39(2)	N1-Sn-Cp3	139.2(3)	C1-C2-C3	119(1)
Sn-Cp4	2.78(1)	C8-C9	1.36(2)	N1-Sn-Cp4	121.8(4)	C2-C3-C4	119(1)
Sn-Cp5	2.55(1)	C9-C10	1.37(2)	N1-Sn-Cp5	93.7(5)	C3-C4-C5	120.3(9)
Sn-N1	2.495(7)	Cp1-Cp2	1.37(2)	N2-Sn-Cp1	90.1(3)	C4-C5-C6	123.0(8)
Sn-N2	2.476(8)	Cp2-Cp3	1.36(2)	N2-Sn-Cp2	91.8(3)	C4-C5-N1	120.1(8)
N1-C1	1.34(1)	Cp3-Cp4	1.28(3)	N2-Sn-Cp3	118.9(4)	C6-C5-N1	116.8(7)
N1-C5	1.35(1)	Cp4-Cp5	1.37(3)	N2-Sn-Cp4	138.2(4)	C5-C6-C7	124.1(8)
C1-C2	1.36(2)	Cp5-Cp1	1.47(2)	N2-Sn-Cp5	121.8(4)	C5-C6-N2	116.2(7)
C2-C3	1.38(2)	Cp1-Cp6	1.60(2)	N1-Sn-N2	64.9(2)	C7-C6-N2	119.7(8)
C3-C4	1.36(2)	Cp2-Cp7	1.52(2)	C1-N1-Sn	120.7(6)	C6-C7-C8	119.9(9)
C4-C5	1.39(1)	Cp3-Cp8	1.54(2)	C1-N1-C5	119.1(7)	C7-C8-C9	120(1)
C5-C6	1.46(1)	Cp4-Cp9	1.56(4)	C5-N1-Sn	120.2(6)	C8-C9-C10	118(1)
N2-C6	1.35(1)	Cp5-Cp10	1.56(3)	C6-N2-Sn	120.8(6)	C9-C10-N2	122(1)
				C10-N2-Sn	118.2(6)		

Tab. 6. Auslenkwinkel der Methylgruppen aus der Ebene des Cyclopentadienylringes

2b			4b		
Sn-C1	7.5°		Sn-Cp1	10.5°	
Sn-C2	4.5°		Sn-Cp2	5.7°	
Sn-C3	0°		Sn-Cp3	0.95°	
Sn-C4	1.5°		Sn-Cp4	0°	
Sn-C5	6°		Sn-Cp5	5°	

ringe des 2,2'-Bipyridins in **4b** sind geringfügig (9.2°) gegeneinander verdreht. Wie in **2b** das Pyridin ist auch in **4b** das Bipyridin, abgeleitet aus vergleichsweise langen Sn-N-Abständen (2.476 bzw. 2.495 Å), deutlich schwächer und zudem am Zinn unsymmetrischer koordiniert als in vergleichbaren Verbindungen; so werden im oktaedrischen (2,2'-Bipyridin)dichlorodiphenylzinn¹²⁾ Sn-N-Abstände von 2.344 bzw. 2.375 Å, in (2,2'-Bipyridin)bis(trifluoracetato)divinylzinn¹³⁾ von 2.340 Å gefunden.

Besonderes Interesse verdient die Koordinationsform der Cyclopentadienyl-Systeme beider Verbindungen am Zinn. Hierbei erweist sich eine vergleichende Betrachtung von

Sn – C-Abständen allein als problematisch, da die gleitenden Übergänge der Bindungsabstände von 2.4 bis 2.9 Å keine genaue Differenzierung erlauben. Unter Zuhilfenahme der Auslenkwinkel der Methylgruppen aus den Ebenen der Cp-Ringe läßt sich jedoch hierzu eine Aussage machen. Wie diese Winkel (Tab. 6) zeigen, liegt in **2b** eine Tendenz zur h^2 -Bindung (über Sn – C1 und Sn – C5) vor, während sie in **4b** für eine h^3 -Bindung (Sn – Cp1, Sn – Cp2, Sn – Cp5) sprechen.

Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse

Strukturelle Einzelheiten und Unterschiede der beiden 1:1-Addukte **2b** und **4b** lassen sich aus der Elektronenstruktur der Komponenten verstehen. Fußend auf MO-Modellrechnungen¹⁴⁾ werden im folgenden die Bindungsverhältnisse besprochen, wobei in den Rechnungen die C_3Me_5 -Gruppe durch C_3H_5 (Cp) ersetzt wurde.

Die Stereochemie der Addukte von *nido*-Kationen wie $(C_3Me_5)Sn^+$ oder $(C_3H_5)Sn^+$ mit Pyridin, Pyrazin, 2,2'-Bipyridin etc. oder Phänomene wie die zusätzliche Anionenkoordination in **2b** werden entscheidend bestimmt von den Wechselwirkungen zwischen den Grenzorbitalen der jeweiligen Stickstoffbase und des Kations.

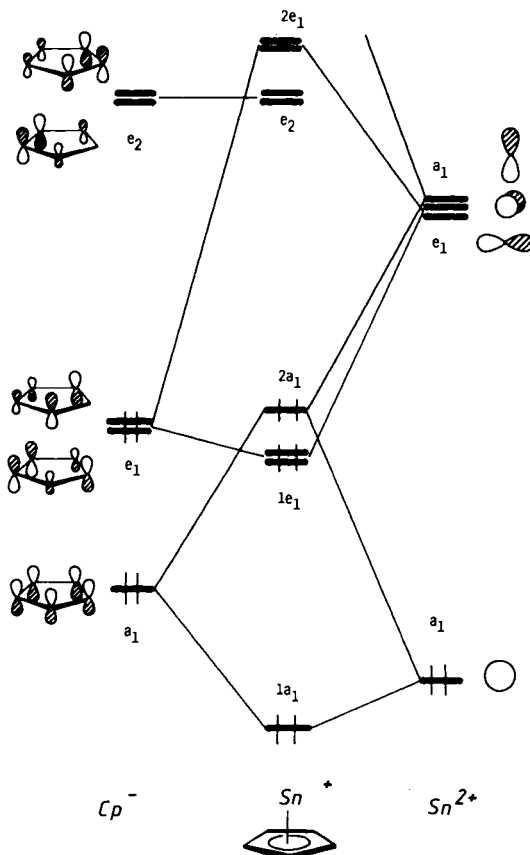


Abb. 5. MO-Diagramm für $(C_5H_5)Sn^+$ (EH-Rechnung)

Aus der Elektronenstruktur des $(C_5H_5)Sn^+$ -Kations²⁾ in Abb. 5 ergibt sich die Natur derjenigen Molekülorbitale, die für die Wechselwirkung mit Nucleophilen von Bedeutung sein werden. Es sind dies zum ersten die beiden Komponenten des Sn – Cp-antibindenden MO $2e_1$, die in **A** schematisch wiedergegeben sind ($2e_1(S)$ und $2e_1(A)$). Diese beiden Orbitale mit überwiegendem Anteil der Wellenfunktion am Sn-Zentrum ($5p_x$ - bzw. $5p_y$ -AO), antibindend zwischen Metall und dem π -MO-Satz e_1 von C_5H_5 , spielen die Rolle von Akzeptororbitalen gegenüber Donoren¹⁵⁾. Zum zweiten besitzen Kationen wie $(C_5Me_5)Sn^+$ oder $(C_5H_5)Sn^+$ nach Abb. 5 ein überwiegend am apikalen Atom lokalisiertes „freies Elektronenpaar“ im MO $2a_1$ ²⁾, schematisch dargestellt in **B**, das mit besetzten Orbitalen von Lewis-Basen repulsive Wechselwirkungen bedingen wird und seinerseits als Donororbital gegenüber unbesetzten MOs von Partnermolekülen fungieren kann. Diese Grenzorbitale werden im Zusammenspiel mit den elektronischen Eigenschaften von Pyridin bzw. 2,2'-Bipyridin die Strukturen und Eigenschaften von **2b** und **4b** bestimmen.

In Abb. 6 ist ein auf die wesentlichen Orbitale von Kation und Lewisbase beschränktes Wechselwirkungsdiagramm⁵⁾ für das Modell $(C_5H_5)Sn(C_5H_5N)^+$ angegeben.

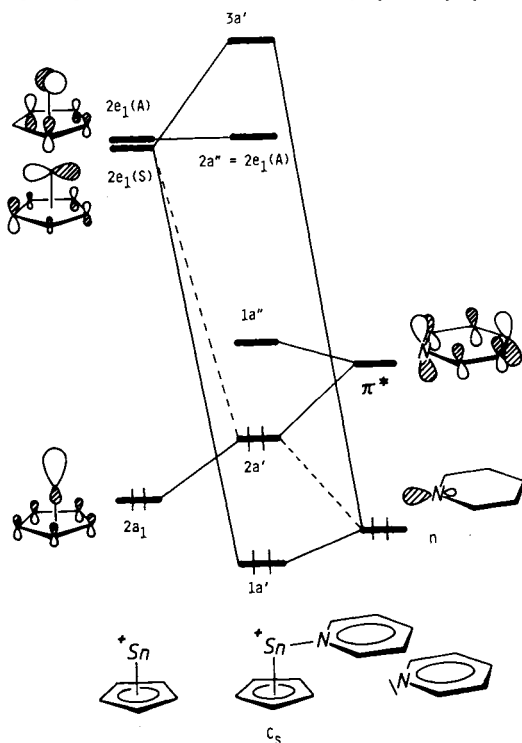
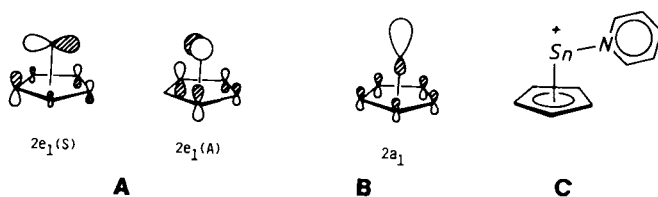


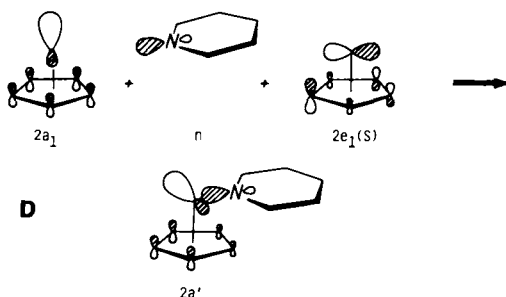
Abb. 6. Vereinfachtes Wechselwirkungsdiagramm (EH-Rechnung) zwischen $(C_5H_5)Sn^+$ und Pyridin. C_s -Symmetrie. Nur die relevanten MOs beider Systeme sind gezeigt

Donororbital des Pyridinliganden ist das in der Ringebene lokalisierte, nichtbindende Molekülorbital n , das „freie Elektronenpaar“ am N-Atom¹⁶⁾, LUMO des Ligan-

den ist π^* , ein MO mit großem p-Koeffizienten am Stickstoff, das der symmetrischen Komponente des LUMO von Benzol entspricht, aber energetisch tiefer liegt als dieses. Nur in der in Abb. 6 gezeigten Orientierung des Pyridinringes relativ zum $(C_5H_5)Sn^+$ -Fragment (entsprechend der experimentell gefundenen Geometrie in **2b**) ergeben die Rechnungen ein Maximum an stabilisierenden und ein Minimum an destabilisierenden Wechselwirkungen zwischen $(C_5H_5)Sn^+$ und C_5H_5N , weil einerseits das Donor-MO n des Azabenzols mit $2e_1(S)$ überlappt und andererseits die repulsive Wechselwirkung (4 Elektronen/2 Orbitale) von n mit $2a_1$ minimal ist. $2e_1(A)$ bleibt durch den Pyridinliganden unbeeinflusst. Zusätzlich erlaubt die in Abb. 6 gezeigte, zum Cp-Ring fast parallele Einstellung der Pyridin-Ringebene eine stabilisierende Wechselwirkung („Rückbindung“) des Zinn-Lonepairs $2a_1$ mit dem π^* -LUMO des Pyridins. Diese wäre in der (auch sterisch ungünstigeren) Orientierung **C** nicht möglich.

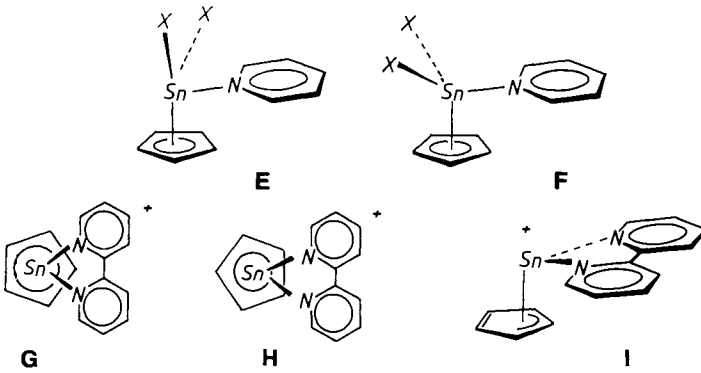


Durch die Überlappung von n des Pyridins mit $2e_1(S)$ des $(C_5H_5)Sn^+$ wird dieses im *nido*-Kation selbst unbesetzte MO teilweise populiert. Entsprechend seinen nodalen Eigenschaften (s. **A**) schwächt dies die Sn – Cp-Bindung insgesamt, besonders jedoch zwischen Sn und dem C-Atom mit dem größten p-Koeffizienten, welches dem Stickstoffatom gegenüber liegt. Unsymmetrische Koordination des Zinnatoms mit h^2 -ähnlichem Charakter und ungleichen Sn – C-Bindungslängen ist die Folge. Die innerhalb des Cp-Ringes durch die Pyridinanlagerung induzierten Bindungslängenvariationen entsprechen ebenfalls den nodalen Eigenschaften von $2e_1(S)$ und spiegeln sich in den MO-Modellrechnungen in einer entsprechenden Alternanz der C – C-Überlappungspopulationen wider. Das ursprüngliche $2a_1$ -Orbital des $(C_5H_5)Sn^+$ rehybridisiert entsprechend **D** durch Einmischen von $2e_1(S)$ in die antibindende Linearkombination von n und $2a_1$, wodurch die Abstoßung zwischen den beiden freien Elektronenpaaren beider Molekülfragmente reduziert wird. Ins HOMO $2a'$ des Pyridinadduktes mischt zudem π^* des Pyridins ein („Rückbindung“, s. o.) und stabilisiert das Lonepair am Zinn.



Nach der Anlagerung des Pyridinmoleküls steht die andere in **A** gezeigte Komponente $2e_1(A)$ des Akzeptorsatzes $2e_1$ des *nido*-Kations noch als Akzeptor-MO des Adduktes

$(C_5H_5)Sn(C_5H_5N)^+$ zur Verfügung. Dies erklärt die im Kristall für **2b** gefundene Assoziation der Sauerstoffatome zweier Anionen $CF_3SO_3^-$ sowie deren spezifische Lage relativ zum $(C_5Me_5)Sn(C_5H_5N)^+$ -Gerüst.



Modellrechnungen für F^- statt $CF_3SO_3^-$ als Anionen ergeben genau die in **E** dargestellte und für **2b** aufgefundene günstigste Anordnung.

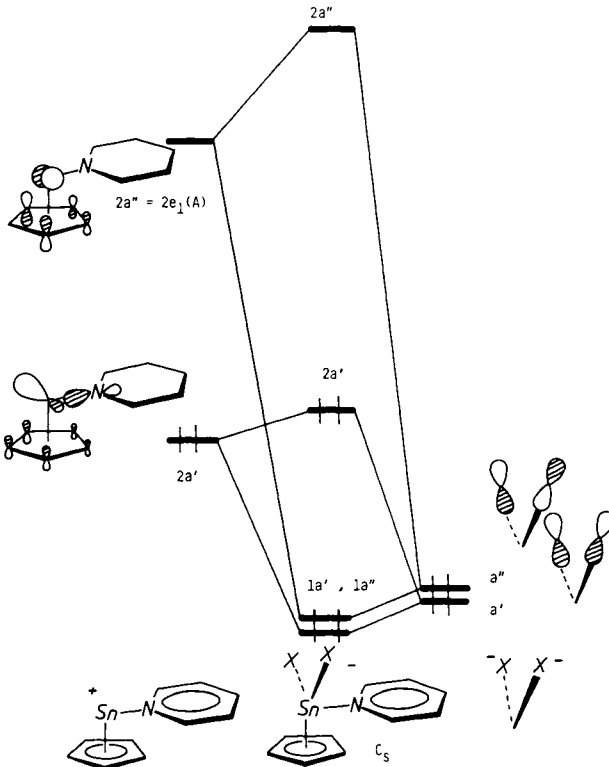


Abb. 7. Vereinfachtes Wechselwirkungsdiagramm zwischen $(C_5H_5)Sn(C_5H_5N)^+$ und 2 Anionen X^- für eine Anionenkoordination wie in **2b**. Nur die für die Anionen-anlagerung wichtigsten MOs sind dargestellt

Nur für diese Koordinationsgeometrie **E** beider Anionen, in der diese auf der dem Lonepair $2a'$ des Zinns abgewandten Seite lokalisiert sind, wird entsprechend Abb. 7 sowohl die stabilisierende Wechselwirkung des antisymmetrischen Gruppenorbitals a'' der Anionen mit dem LUMO $2a''$ ($= 2e_1(A)$) möglich als auch die Abstoßung zwischen a' der Anionen und dem HOMO $2a'$ (Lonepair am Sn) minimal. Eine quasi „tetraedrische“ Alternative wie z. B. **F** ist in den Rechnungen für $(C_5H_5)Sn(C_5H_5N)F_2^-$ deutlich instabiler. Es ist interessant, daß in **2b** die beiden koordinierten Sauerstoffe der Anionen und das N-Atom des Pyridins eine Ebene aufspannen, die relativ zur C_5Me_5 -Ebene so abgewinkelt ist wie die beiden Ringebenen in Stannocenen.

Der Kontakt von $(C_5H_5)Sn(C_5H_5N)^+$ mit zwei Anionen führt natürlich nicht nur zu Stabilisierung durch Coulomb-Wechselwirkung und Absenkung des Gruppen-MOs a'' des Anionensystems, sondern populiert – analog wie n des Pyridins dies mit $2e_1(S)$ nach Abb. 6 tut – $2e_1(A)$ des $(C_5H_5)Sn(C_5H_5N)^+$. Für stärker nucleophile Anionen (höher liegende, „bessere“ Donororbitale a' und a'' in Abb. 7) muß dies schließlich zum Bruch der Bindung zwischen C_5H_5 - bzw. C_5Me_5 -Gruppe und Zinn führen. Gleiches gilt für wirksamere Donorliganden als Pyridin, wobei nach den experimentellen Befunden

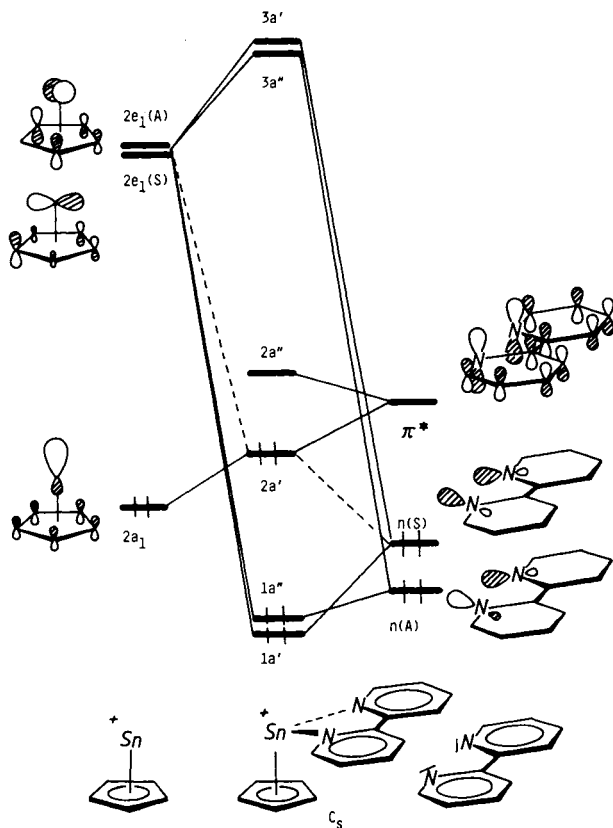


Abb. 8. Vereinfachtes Wechselwirkungsdiagramm zwischen $(C_5H_5)Sn^+$ und 2,2'-Bipyridin, C_s -Symmetrie, Anordnung wie in G. Nur die relevanten MOs beider Systeme sind gezeigt

offensichtlich bereits Alkylsubstitution im Pyridinring die delikate Balance zwischen Stabilität und Disproportionierungsneigung der Addukte deutlich beeinflusst.

Im Addukt von $(C_5Me_5)Sn^+$ und 2,2'-Bipyridin, **4b**, besitzt die Stickstoffbase zwei freie Elektronenpaare in räumlich zueinander fixierter Orientierung. Abb. 8 zeigt die elektronische Situation für die Wechselwirkung von $(C_5H_5)Sn^+$ mit 2,2'-Bipyridin.

Anders als beim Pyridin-Addukt wird nun durch die beiden Donororbitale $n(S)$ und $n(A)$ des Liganden ($n(S)$ infolge Through-Bond-Wechselwirkung bei höherer Energie) sowohl $2e_1(S)$ als auch $2e_1(A)$ beansprucht, kein Akzeptor-MO steht für zusätzliche Anionenkoordination mehr zur Verfügung. Unsere EH-Modellrechnungen ergeben das Rotamere **G** als geringfügig stabiler ($1 - 2$ kcal) als **H**, es muß aber betont werden, daß sowohl hier als auch beim Pyridin-Addukt die Rotationsbarriere um die „Cp-Sn-Achse“ so gering ist, daß sterische Wechselwirkungen und Gittereffekte ohne weiteres die Einstellung des C_5Me_5 -Ringes bestimmen können.

Für die idealisierte Adduktgeometrie **G** (C_s) zeigen die berechneten Überlappungspopulationen zwischen Sn und den Cp-Kohlenstoffen eine Tendenz weg vom h^5 - in Richtung auf einen h^3 -Bindungsmodus, die Bindungslängenalternanz innerhalb des C_5H_5 -Ringes entspricht der in **I** gezeigten Lokalisierungsweise. In der Festkörperstruktur von **4b** ist die Lage des 2,2'-Bipyridins allerdings weniger symmetrisch als in **G** (oder **H**), was die h^3 -ähnliche Stellung des Sn relativ zum C_5Me_5 -Ring weniger klar erkennen läßt als die im Strukturteil erwähnten Auslenkungen der Methylgruppen.

Die energetisch tiefere Lage des π^* -LUMO von 2,2'-Bipyridin verglichen mit π^* des Pyridins (vgl. Benzol und Biphenyl¹⁷⁾) und somit der kleinere HOMO-LUMO-Abstand der 2,2'-Bipyridin-Addukte erklärt qualitativ die längerwellige Absorption der roten Bipyridinsysteme im Vergleich zu den farblosen Pyridin-Anlagerungsprodukten, da der niedrigste angeregte Zustand jeweils vorwiegend durch einen Elektronenübergang von $2a'$ nach $2a''$ in Abb. 6 und Abb. 8 ($n \rightarrow \pi^*$ -Anregung) bedingt sein sollte.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonatmosphäre ausgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 L (60 MHz), CH₂Cl₂, ext. TMS. – Massenspektren: Varian MAT CH 7. – Schmelzpunkte: Mettler FP 61. – CH-Analysen: Perkin Elmer Elementaranalysator 240.

(*Pentamethylcyclopentadienyl*)germanium-trifluormethansulfonat (**1a**): Zur Lösung von 9.97 g Decamethylgermanocen²⁾ (29.1 mmol) in 75 ml CH₂Cl₂ wird eine Lösung von 3.20 ml Trifluormethansulfonsäure-methylester (29.2 mmol) in 25 ml CH₂Cl₂ gegeben, wobei sich die Reaktionsmischung gelinde erwärmt. Nach 1 h wird das Lösungsmittel i. Vak. weitgehend abgezogen, wobei zunächst ein gelbes Öl verbleibt, das beim Versetzen mit 80 ml Hexan nach einiger Zeit kristallin erstarrt. Nach 2 h Rühren und Einengen auf 60 ml wird das farblose Kristallpulver abgetrennt und aus wenig Toluol (20 ml) umkristallisiert. Dabei fallen große, farblose, gelegentlich blaßrosa getönte Kristalle an, die abschließend mit wenig Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 6.30 g (61%); Schmp. 94–97 °C. – ¹H-NMR: $\delta = 2.19$ (s). – MS (Probeniegel

82 °C) [*m/e* (rel. Int.)]: M^+ 358 (11), $C_5Me_5GeCSF^+$ (?) 272 (10), $C_5Me_5GeF^+$ 228 (10), $C_5Me_5Ge^+$ 209 (100).

$C_{11}H_{15}F_3GeO_3S$ (356.9) Ber. C 37.02 H 4.24 Gef. C 36.10 H 4.12

(*Pentamethylcyclopentadienyl*)(*pyridin*)*germanium-trifluormethansulfonat* (**2a**): Zur heiß-gesättigten, fliederfarbenen Lösung von 1107 mg (3.10 mmol) **1a** in Toluol werden 260 μ l Pyridin (3.26 mmol) getropft. Die Lösung entfärbt sich sofort, und nach ca. 2 min fällt ein farbloser Niederschlag an, der beim Erwärmen wieder in Lösung geht; bei langsamem Abkühlen kristallisieren farblose Nadeln, die nach Abtrennen der roten, öligen Mutterlauge i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 680 mg (50%); Schmp. 94–95 °C. – 1H -NMR¹⁸): δ = 2.10 (s; 15H; CH_3), 7.2–8.7 (m; 5H; C_5H_5N).

$C_{16}H_{20}F_3GeNO_3S$ (436.0) Ber. C 44.09 H 4.59 Gef. C 41.53 H 4.37

(*Pentamethylcyclopentadienyl*)(*pyridin*)*zinn-trifluormethansulfonat* (**2b**): Zur klaren, fliederfarbenen Lösung von 3.73 g (9.26 mmol) **1b** in 25 ml CH_2Cl_2 werden 0.80 ml Pyridin (9.93 mmol), verdünnt mit 25 ml CH_2Cl_2 , gegeben. Dabei nimmt die Reaktionslösung eine blaßgelbe Farbe an und trübt sich geringfügig. Nach Einengen und Filtrieren wird die klare, hellgelbe Lösung gekühlt, wobei große, farblose Rhomben anfallen, die abschließend i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 3.23 g (72%); Zers. > 80 °C. – 1H -NMR: δ = 2.03 (s; 15H; CH_3), 7.2–8.7 (m; 5H; C_5H_5N)¹⁹).

$C_{16}H_{20}F_3NO_3SSn$ (482.1) Ber. C 39.86 H 4.18 Gef. C 38.86 H 4.02

μ -(*Pyrazin*)-*bis*[(*pentamethylcyclopentadienyl*)*germanium*]-*bis*(*trifluormethansulfonat*) (**3a**): Eine Mischung von 529 mg (1.48 mmol) **1a** und 126 mg Pyrazin (1.58 mmol) wird mit 4 ml Toluol versetzt. Nach Einengen i. Vak. und Filtrieren der heiß gesättigten Lösung läßt man langsam abkühlen; dabei kristallisieren farblose Nadeln, die nach Abtrennen der Mutterlauge i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 500 mg (85%); Schmp. 67–68 °C. – 1H -NMR: δ = 2.15 (s; 30H; CH_3), 8.72 (s; 4H; $C_4H_4N_2$).

$C_{26}H_{34}F_6Ge_2N_2O_6S_2$ (793.9) Ber. C 39.35 H 4.28 Gef. C 39.74 H 4.16

(*Pentamethylcyclopentadienyl*)(*pyrazin*)*zinn-trifluormethansulfonat* (**3b**): Eine Mischung von 693 mg (1.72 mmol) **1b** und 146 mg Pyrazin (1.83 mmol) werden mit 5 ml Toluol versetzt. Nach Filtrieren der Reaktionsmischung wird die erhaltene klare Lösung gekühlt; dabei kristallisieren feine farblose Nadeln, die nach Abtrennen der Mutterlauge i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 310 mg (38%); Schmp. 124–125 °C. – 1H -NMR¹⁸): δ = 2.11 (s; 15H; CH_3), 8.60 (s; 4H; $C_4H_4N_2$).

$C_{15}H_{19}F_3N_2O_3SSn$ (483.1) Ber. C 37.30 H 3.93 Gef. C 35.59 H 3.64

(*2,2'*-*Bipyridin*)(*pentamethylcyclopentadienyl*)*germanium-trifluormethansulfonat* (**4a**): Eine Mischung von 509 mg (1.43 mmol) **1a** und 223 mg 2,2'-Bipyridin (1.43 mmol) wird mit 40 ml Toluol versetzt. Es wird heiß ein weißer Niederschlag abfiltriert. Beim langsamen Einengen der klaren orangefarbenen Lösung kristallisiert **4a** in roten Nadeln neben einem farblosen Pulver. Nach Abtrennen der Mutterlauge und Trocknen i. Hochvak. werden die Produkte durch manuelle Selektion getrennt. Ausb. 97 mg (15%); Zers. > 120 °C. – 1H -NMR¹⁸): δ = 1.98 (s; 15H; CH_3), 7.4–8.8 (m; 8H; $C_{10}H_8N_2$).

$C_{21}H_{23}F_3GeN_2O_3S$ (513.1) Ber. C 49.81 H 4.48 Gef. C 47.45 H 4.56

(*2,2'*-*Bipyridin*)(*pentamethylcyclopentadienyl*)*zinn-trifluormethansulfonat* (**4b**): Wie bei **4a** aus 1358 mg (3.36 mmol) **1b** und 544 mg 2,2'-Bipyridin (3.48 mmol) in 50 ml Toluol. Rote Nadeln, Ausb. 140 mg (7%); Zers. > 120 °C. – 1H -NMR¹⁸): δ = 1.92 (s; 15H; CH_3), 7.4–8.8 (m; 8H; $C_{10}H_8N_2$).

$C_{21}H_{23}F_3N_2O_3SSn$ (559.2) Ber. C 45.12 H 4.11 Gef. C 44.76 H 4.21

(2,2'-Bipyridin)(pentamethylcyclopentadienyl)zinn-tetrafluoroborat (**4c**): Eine Mischung von 690 mg (2.02 mmol) **1c** und 316 mg 2,2'-Bipyridin (2.02 mmol) wird mit 5 ml CH₂Cl₂ versetzt, wobei die Reaktionsmischung unter leichter Trübung eine intensiv rote Farbe annimmt. Nach Filtrieren wird eine klare, dunkelrote Lösung erhalten, aus der in der Kälte (-10°C) rote Stäbchen kristallisieren, die nach Abtrennen der Mutterlauge i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 348 mg (35%); Zers. > 120°C. - ¹H-NMR: δ = 1.94 (s; 15H; CH₃), 7.4–8.8 (m; 8H; C₁₀H₈N₂).

C₂₀H₂₃BF₄N₂Sn (496.9) Ber. C 48.24 H 4.62 Gef. C 47.44 H 4.15

- ¹) P. Jutzi, F. Kohl und C. Krüger, *Angew. Chem.* **91**, 81 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 59 (1979).
- ²) P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **113**, 757 (1980).
- ³) F. X. Kohl und P. Jutzi, *Chem. Ber.* **114**, 488 (1981).
- ⁴) F. X. Kohl und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **243**, 31 (1983).
- ⁵) P. Jutzi, F. Kohl, C. Krüger, G. Wolmershäuser, P. Hofmann und P. Stauffert, *Angew. Chem.* **94**, 66 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 70 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 25.
- ⁶) K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes und A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **99**, 71 (1975).
- ⁷) R. F. Childs und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7146 (1968).
- ⁸) P. R. Schonberg, R. T. Paine und C. F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7726 (1979).
- ⁹) D. A. Drew und A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **27**, 3725 (1973).
- ¹⁰) A. H. Cowley und S. K. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2074 (1983).
- ¹¹) Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50335, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- ¹²) P. G. Harrison, T. J. King und J. A. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1723.
- ¹³) C. D. Garner, B. Hughes und T. J. King, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 562.
- ¹⁴) Die MO-Modellrechnungen sind vom Extended-Hückel-Typ: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963); R. Hoffmann und W. N. Lipscomb, ebenda **36**, 3179, 3289 (1962); **37**, 2872 (1962). Standardparameter für C, H, N, F. Parameter für Zinn: Single-Slater AOs, Exponenten nach G. Burns, *J. Chem. Phys.* **41**, 1521 (1964); H_i-Werte nach J. Hinze und H. H. Jaffé, ebenda **67**, 1501 (1963). Die qualitativen Aussagen sind innerhalb vernünftiger Grenzen unabhängig von der spezifischen Wahl von Orbitalexponenten und Ionisierungspotentialen des Zinns. H_i-Matrixelemente: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3686 (1978).
Es wurden idealisierte Geometrien mit Cp-Ringen von lokaler D_{5h}-Symmetrie (C–C = 1.4 Å, C–H = 1.08 Å) und mit aus den Strukturdaten von **2b** und **4b** gemittelten C–Sn-Abständen für h²-Koordination des Zinns verwendet. Anordnung des Pyridin- bzw. 2,2'-Bipyridinliganden siehe Strukturdaten. Geometrien von C₅H₅N und C₁₀H₈N₂: alle C–C- und C–N-Abstände 1.4 Å, alle C–H 1.08 Å, jeweils C_{2v}-Symmetrie. Sn–F-Abstände bei den Geometrieoptimierungen zur Anionenkoordination in (C₅H₅)Sn(C₅H₄N)⁺/2F⁻: 2.85 Å, Winkel F–Sn–F (s. E, F) wie Winkel O–Sn–O bei den CF₃SO₃⁻-Anionen von **2b**.
- ¹⁵) Die ebenfalls unbesetzten Orbitale des e₂-Satzes von (C₅H₅)Sn⁺ der Abb. 5 weisen keine Zinn-Beiträge der Wellenfunktion auf, sind demzufolge für die Wechselwirkung mit Basen irrelevant und spielen in der folgenden Diskussion keine Rolle. Auch die relative energetische Lage von e₂, die für diese virtuellen MOs methodenabhängig sein wird, ist ohne Bedeutung. Die folgenden MO-Diagramme verwenden nur die Orbitale des (C₅H₅)Sn⁺-Modells, die für die Basen-Wechselwirkung am Zinnatom wichtig sind.
- ¹⁶) Das Lone-pair-MO n ist auch über das σ-Gerüst delokalisiert, nur der Beitrag am N-Atom ist dargestellt. Vgl. hierzu etwa: K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achira, T. Yamazaki und S. Iwata, *Handbook of He(I) Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, S. 204, Halsted Press, New York 1981, und dortige Literatur.
- ¹⁷) E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- ¹⁸) Beim Lösen in CH₂Cl₂ tritt teilweise Disproportionierung unter Trübung der Probe ein.
- ¹⁹) Zur Verschiebung der Pyridinprotonensignale gegenüber freiem Pyridin sowie der Methylprotonensignale in C₅Me₅Sn · C₅H₅N⁺ gegenüber freiem C₅Me₅Sn⁺ siehe auch Lit.⁵⁾