

JOM 09431

Bindungsabstände zwischen organylsubstituierten Zinnatomen

III *. Offenkettige Verbindungen

Heinrich Puff *, Brigitte Breuer, Gabriele Gehrke-Brinkmann, Peter Kind,
Hans Reuter, Willi Schuh, Wolfgang Wald und Gabriele Weidenbrück

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1,
D-5300 Bonn (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 11. August 1988)

Abstract

A series of organyl di-, tri- and tetrastannanes have been synthesized and investigated by an X-ray diffraction study. Like the cyclic compounds, the open-chain stannanes show a dependence of the tin–tin bond length on the bulkiness of the organyl groups.

Zusammenfassung

Eine Reihe von Organyl-di-, tri- und tetrastannanen wurde dargestellt und röntgenographisch untersucht. Ebenso wie die zyklischen Verbindungen zeigen die kettenförmigen Stannane eine Abhängigkeit der Zinn–Zinn-Bindungslänge vom Platzbedarf der organischen Reste.

Einleitung

In früheren Arbeiten haben wir über Strukturuntersuchungen an Cyclo-hexastannanen [1] und Cyclo-tetrastannanen [2] berichtet. Dabei hatte sich ergeben, dass die Zinn–Zinn-Abstände offensichtlich von der Art der Organylgruppen abhängig waren. Um zu prüfen, ob es auch bei offenkettigen Polystannanen derartige Zusammenhänge gibt, haben wir die Verbindungen Hexabenzyl-distannan $\text{Bz}_3\text{SnSnBz}_3$ (I), Hexa-t-butyl-distannan $(\text{t-Bu})_3\text{SnSn}(\text{t-Bu})_3$ (II) Octa-t-butyl-tristannan $(\text{t-Bu})_3\text{Sn-Sn}(\text{t-Bu})_2\text{Sn}(\text{t-Bu})_3$ (III) sowie das gemischtsubstituierte 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetrakis(2,4,6-tri-isopropylphenyl)-distannan $\text{MeR}_2\text{SnSnR}_2\text{Me}$ ($\text{R} = i\text{-Pr}_3\text{Ph}$) (IV)

* II. Mitteilung siehe Lit. 2.

dargestellt und ihre Strukturen röntgenographisch bestimmt. Die Struktur des ebenfalls hierher gehörenden Hexaphenyl-distannans $\text{Ph}_3\text{SnSnPh}_3$ ist schon von anderer Seite mitgeteilt worden [3].

Ergänzend berichten wir noch über die Strukturbestimmungen an den Verbindungen 1,4-Dibrom- und 1,4-Di-thiophenyl-octa-*t*-butyl-tetrastannan, $\text{XSn}(t\text{-Bu})_2\text{Sn}(t\text{-Bu})_2\text{Sn}(t\text{-Bu})_2\text{X}$ mit $\text{X} = \text{Br}$ (V) bzw. PhS (VI), und 1,2-Dibrom-tetrakis-(2,4,6-tri-isopropylphenyl)-distannan $\text{BrSnR}_2\text{-SnR}_2\text{Br}$ (VII), die zwar keine reinen Polystannane sind, aber ebenfalls Zinn-Zinn-Bindungen enthalten.

Darstellung und Eigenschaften

Hexabenzyl-distannan wurde bei der spontanen Wasserstoffabspaltung aus Tribenzylzinnhydrid in Dimethylformamid erhalten [4]. Die Verbindung kristallisiert in Form farbloser Rhomboeder (Fp. 148°C) aus.

Hexa-*t*-butyl-distannan wurde erstmals von Kandil und Allred [5] dargestellt und zwar durch Umsetzung von Tri-*t*-butylzinn-chlorid mit *t*-Butyllithium. Wir erhielten die Verbindung ebenso wie Octa-*t*-butyl-tristannan bei der Reaktion von Di-*t*-butylzinn-dichlorid mit *t*-Butylmagnesiumchlorid [2,6]; dabei werden neben dem Hauptprodukt Octa-*t*-butyl-cyclotetrastannan in geringen Mengen die beiden offenkettigen Stannane gebildet. Die farblosen rautenförmigen Plättchen des Distannans zersetzen sich, ohne zu schmelzen, bei etwa 245°C , während die in Form dreiseitiger Pyramiden anfallenden farblosen Kristalle des Tristannans einen Schmelzpunkt von 175°C zeigen. Durch Umsetzung von 1,2-Dichlor-tetrakis(2,4,6-tri-isopropylphenyl)-distannan (die analoge Bromverbindung wird unten beschrieben, s. (VII)) mit Methyllithium wurde das Dimethyl-tetrakis(2,4,6-tri-isopropylphenyl)-distannan (IV) dargestellt. Es bildet farblose Säulen mit dem ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt von 262°C .

1,4-Dibrom-octa-*t*-butyl-tetrastannan (V) wurde wie die analoge Iodverbindung [7] durch Spaltung von Octa-*t*-butyl-cyclo-tetrastannan [2] mit Halogen erhalten.

Tabelle 1

Kristallographische Daten der Verbindungen I-IV

	Bz_6Sn_2	$t\text{-Bu}_6\text{Sn}_2$	$t\text{-Bu}_8\text{Sn}_3$	$\text{R}_4\text{Me}_2\text{Sn}_2$ $\text{R} = i\text{-Pr}_3\text{Ph}$
	(I)	(II)	(III)	(IV)
Kristallsystem	hexagonal	monoklin	tetragonal	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$R\bar{3}$ (148)	$C2/c$ (15)	$I\bar{4}2d$ (122)	$P2_1/n$ (14)
Elementarzelle				
<i>a</i> (pm)	1300.4(7)	3262.8(11)	1730.7(2)	1072.7(9)
<i>b</i> (pm)		1636.6(2)		3495.3(6)
<i>c</i> (pm)	1770.9(7)	1171.1(2)	2590.5(10)	1596.9(4)
β ($^\circ$)		111.06(2)		91.87(4)
Formeleinheiten				
je Zelle	3	8	8	4
Startkoordinaten	Symmetrie- betracht.	Dir. Meth.	Dir. Meth.	Dir. Meth.
<i>R</i> -Wert (ungew.)	0.037	0.066	0.036	0.066
<i>R</i> -Wert (gew.) ^a	0.040		0.040	

^a Wichtungsfaktor $1/(\sigma^2(F) + 0.002F^2)$.

Tabelle 2

Kristallographische Daten der Verbindungen V–VII

	t-Bu ₈ Sn ₄ Br ₂ (V)	t-Bu ₈ Sn ₄ (SPh) ₂ (VI)	R ₄ Sn ₂ Br ₂ R = i-Pr ₃ Ph (VII)
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)	$P\bar{1}$ (2)	$P2_1/n$ (14)
Elementarzelle			
<i>a</i> (pm)	1090.0(4)	959.5(3)	1067.8(4)
<i>b</i> (pm)	1134.3(5)	1139.7(3)	3488.0(13)
<i>c</i> (pm)	1791.0(5)	1170.0(1)	1594.3(7)
α (°)	89.12(4)	87.54(1)	
β (°)	72.90(4)	85.76(2)	91.05(4)
γ (°)	85.79(3)	86.64(2)	
Formeleinheiten je Zelle	2	1	4
Startkoordinaten	Dir. Meth.	Patterson	Patterson
R-Wert (ungew.)	0.042	0.055	0.094

Die hellgelben Kristalle sind an der Luft einige Zeit stabil, zersetzen sich jedoch bei längerem Stehen. Die analoge Reaktion mit Diphenyldisulfid führt zum 1,4-Dithiophenyl-octa-*t*-butyl-tetrastannan (VI). 1,2-Dibrom-tetrakis-(2,4,6-tri-isopropylphenyl)-distannan (VII) wurde aus Hexakis(2,4,6-tri-isopropylphenyl)-cyclo-tristannan [8] durch Umsetzung mit Bromoform erhalten. Die Verbindung bildet farblose Kristalle, die bei 195 °C unter Zersetzung schmelzen.

Die kristallographischen Daten der untersuchten Substanzen sind in Tab. 1 und 2 angegeben [9*].

Diskussion

Die hier beschriebenen Hexaorganyl-distannane liegen alle in ideal oder nahezu ideal gestaffelter Konformation vor (Fig. 1). Bei Hexabenzyl-distannan (I) sind sämtliche Torsionswinkel 60°, bei Hexaphenyl-distannan [3] weichen sie nur wenig davon ab; beide Verbindungen besitzen ein Inversionszentrum. Dagegen sind die R₃Sn-Gruppen bei den beiden anderen Distannanen Hexa-*t*-butyl-distannan (II) und Me₂(*i*-Pr₃Ph)₄Sn₂ (IV).

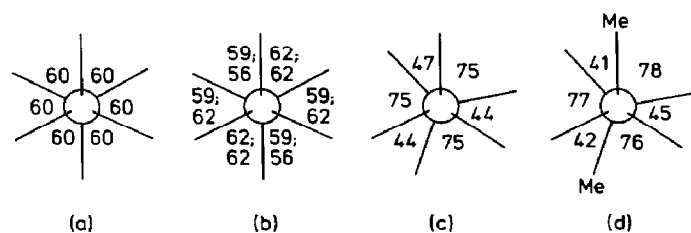


Fig. 1. Newman-Projektion und Torsionswinkel C–Sn–Sn–C von (a) Bz₆Sn₂ (I), (b) Ph₆Sn₂ [3], (c) t-Bu₆Sn₂ (II), (d) Me₂(*i*-Pr₃Ph)₄Sn₂ (IV).

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

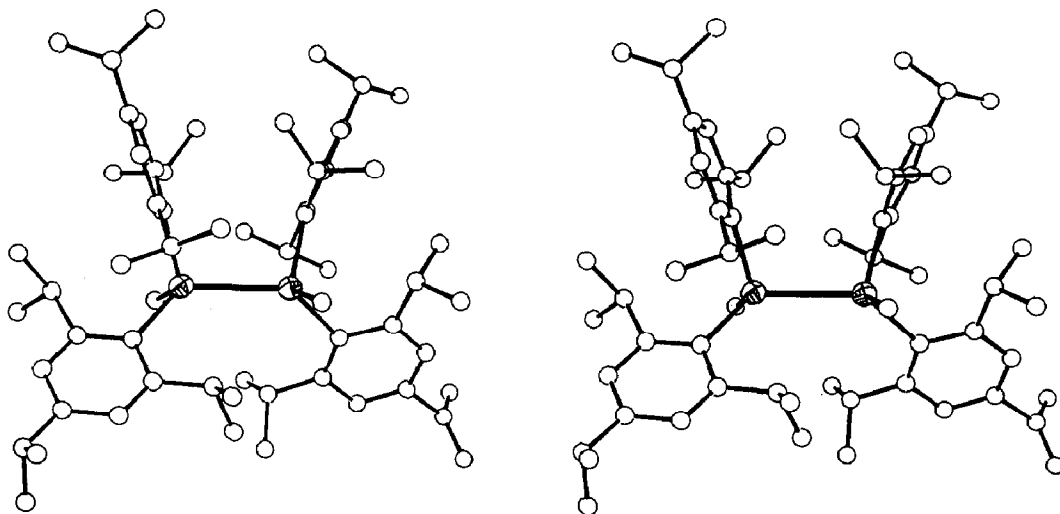


Fig. 2. Stereobild von $\text{Me}_2(\text{i-Pr}_3)_4\text{Sn}_2$ (IV). 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Sn.

und Dimethyl-tetrakis(tri-isopropylphenyl)-distannan (IV) um etwa 15° aus der ideal gestaffelten Konformation herausgedreht: Die Torsionswinkel schwanken zwischen 44 und 75° (II) bzw. 41 und 78° (IV). Bei der letztgenannten Verbindung ist ausserdem jeweils einer der beiden Arylreste an jedem Zinnatom deutlich "nach außen" abgedrängt (Fig. 2) unter Aufweitung der Sn-Sn-C-Winkel auf 126 bis 130° .

Es ist anzunehmen, dass die Abweichungen von der Idealstruktur dadurch verursacht werden, dass die Reste *t*-Butyl bzw. Tri-isopropylphenyl den Raum in der unmittelbaren Nachbarschaft des Zinnatoms wesentlich stärker beanspruchen als Phenyl oder Benzyl. Bei der Verbindung IV wird das Platzangebot ausserdem dadurch etwas vergrössert, dass die beiden wenig Raum beanspruchenden Methylgruppen in *trans*-Stellung stehen (Fig. 1d).

Der Platzbedarf der Organylgruppen beeinflusst auch das Reaktionsverhalten: In $\text{t-Bu}_6\text{Sn}_2$ (II) (Fig. 3a) ist die Zinn-Zinn-Bindung durch die voluminösen *t*-Butylgruppen nach außen abgeschirmt, so dass die Verbindung durch Iod in unpolaren Lösungsmitteln überhaupt nicht und in Chloroform erst in der Siedehitze nach mehreren Stunden gespalten wird. Bei Hexabenzyl-distannan (I) ist die Zinn-Zinn-Bindung im Kristall zwar ebenfalls durch die "einwärts" stehenden Phenylringe abgeschirmt (Fig. 3b), wird aber in Lösung, offensichtlich durch Rotation der organischen Reste, freigelegt: Die Verbindung reagiert spontan mit Iod unter Spaltung der Zinn-Zinn-Bindung.

Die Zinn-Zinn-Bindungsabstände (Tab. 3, 4) in den Distannanen sind wie bei den Cyclostannanen [1,2] von den organischen Resten abhängig: In der Reihenfolge Phenyl - Benzyl- *t*-Butyl ist auch hier eine Zunahme der Abstände zu beobachten. Im Hexabenzyl-distannan ist diese Bindung etwas länger als in der entsprechenden cyclischen Verbindung $(\text{Bz}_2\text{Sn})_6$ [1].

Das Tristannan (III) (Fig. 4a) zeigt Besonderheiten in der Molekülstruktur, die offensichtlich ebenfalls auf den Platzbedarf der organischen Reste zurückzuführen sind:

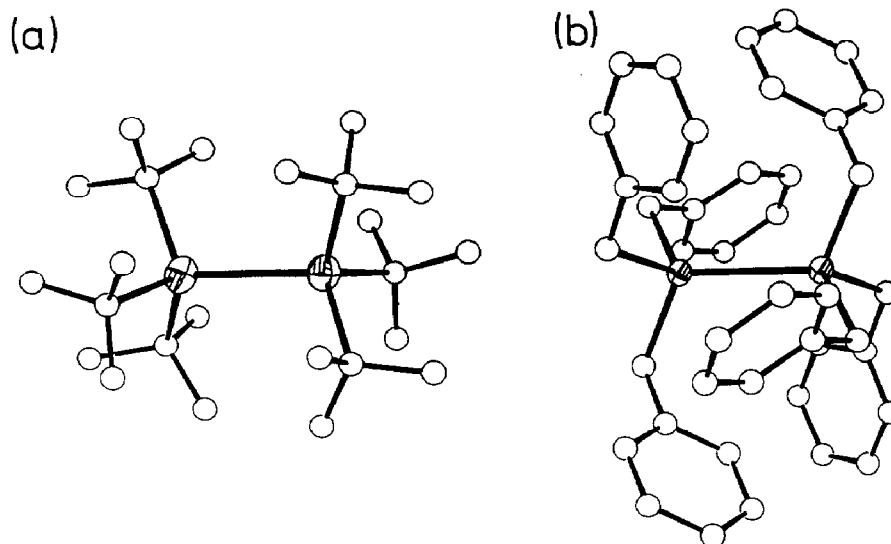


Fig. 3. Molekülstruktur von (a) $t\text{-Bu}_6\text{Sn}_2$ (II), (b) Bz_6Sn_2 (I). 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Sn.

Tabelle 3

Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) in den Verbindungen I–IV

	Bz_6Sn_2	$t\text{-Bu}_6\text{Sn}_2$	$\text{R}_4\text{Me}_2\text{Sn}_2$ R = $i\text{-Pr}_3\text{Ph}$	$t\text{-Bu}_8\text{Sn}_3$
	(I)	(II)	(III)	(IV)
Sn(1)–Sn(2)	282.3(1)	289.4(1)	282.9(1)	296.6(1)
Sn(1)–C(110)	219.1(6)	224(2)	222(1)	225(1)
Sn(1)–C(120)		224(2)	217(1)	230(1)
Sn(1)–C(130)		225(2)	219(1)	224(1)
Sn(2)–C(210)		222(2)	222(1)	222(1)
Sn(2)–C(220)		222(2)	218(1)	
Sn(2)–C(230)		226(2)	219(1)	
C–C ^a (aryl)	140(1)		140(2)	
C–C ^a (alkyl)		155(3)	154(4)	153(2)
Sn(2)–Sn(1)–Sn(2')				122.10(3)
C(110)–Sn(1)–Sn	115.2(1)	111.2(4)	105.3(3)	108.1(2)
C(120)–Sn(1)–Sn		111.6(4)	126.3(3)	
C(130)–Sn(1)–Sn		112.0(4)	103.2(3)	
C(210)–Sn(2)–Sn		110.6(4)	105.4(3)	114.8(2)
C(220)–Sn(2)–Sn		110.7(5)	129.9(3)	111.8(2)
C(230)–Sn(2)–Sn		111.4(4)	102.5(3)	110.8(2)
C(110)–Sn(1)–C(120)	103.2(3)	106.9(6)	102.5(4)	105.0(3)
C(120)–Sn(1)–C(130)		106.4(6)	117.0(4)	
C(130)–Sn(1)–C(110)		108.6(6)	103.7(4)	
C(210)–Sn(2)–C(220)		107.6(6)	101.1(4)	105.9(3)
C(220)–Sn(2)–C(230)		109.2(6)	115.6(4)	106.9(3)
C(230)–Sn(2)–C(210)		107.1(6)	103.3(4)	106.3(3)
C–C–C ^a (aryl)	120(1)		120(2)	
C–C–C ^a (alkyl)		109(2)	111(4)	109(2)

^a Mittelwert.

Tabelle 4

Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^{\circ}$) in den Verbindungen V–VII

	$t\text{-Bu}_8\text{Sn}_4\text{X}_2$ X = Br (V)		$t\text{-Bu}_8\text{Sn}_4\text{X}_2$ X = SPh (VI)	$\text{R}_4\text{Sn}_2\text{Br}_2$ R = <i>i</i> -Pr ₃ Ph (VII)
	Mol. A	Mol. B		
Sn(1)–Sn(2)	288.7(1)	288.7(1)	290.9(1)	284.1(2)
Sn(2)–Sn(2')	292.8(1)	290.4(1)	292.1(1)	
Sn(1)–X(1)	254.9(1)	255.2(2)	246.6(4)	254.2(2)
Sn(2)–X(2)				255.1(2)
Sn(1)–C(110)	220(1)	224(1)	222(1)	213(2)
Sn(1)–C(120)	224(1)	223(1)	221(1)	221(2)
Sn(2)–C(210)	224(1)	223(1)	225(1)	219(2)
Sn(2)–C(220)	224(1)	226(1)	220(1)	219(2)
C–C ^a (aryl)			139(2)	140(3)
C–C ^a (alkyl)	154(1)	154(2)	155(2)	154(4)
Sn(1)–Sn(2)–Sn(2')	117.3(1)	116.5(1)	118.7(3)	
Sn(2)–Sn(1)–X(1)	99.8(1)	97.2(1)	92.5(1)	98.6(1)
Sn(1)–Sn(2)–X(2)				100.3(1)
C(110)–Sn(1)–C(120)	109.3(4)	108.2(5)	109.8(5)	107.5(6)
C(120)–Sn(2)–C(220)	108.4(4)	106.7(4)	106.9(4)	103.3(6)
C–C–C ^a (aryl)			120(2)	120(3)
C–C–C ^a (alkyl)	110(1)	110(2)	108(1)	111(2)

^a Mittelwert.

Der Zinn–Zinn-Abstand ist mit 296.6 pm länger als jeder andere in den von uns untersuchten Verbindungen und damit genau so groß wie in $t\text{-Bu}_8\text{Ph}_6\text{Sn}_6$ [10]; der Winkel Sn–Sn–Sn ist auf den bisher nicht beobachteten hohen Wert von 124° aufgeweitet; auch die Zinn–Kohlenstoff-Bindungen sind etwas länger als sonst.

Wie das Raumerfüllungsmodell (Fig. 4b) zeigt, ist wohl vor allem die gegenseitige Abstoßung der endständigen, durch Punktierung gekennzeichneten Organylgruppen für diese Besonderheiten verantwortlich.

Bei den brom- und schwefelhaltigen Stannanen V, VI und VII wurde ebensowenig wie bei früher beschriebenen cyclischen Verbindungen [11,12] eine

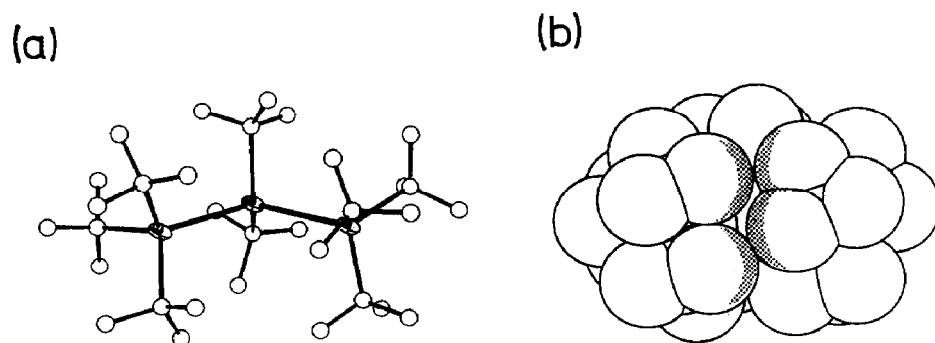


Fig. 4. Molekülstruktur von $t\text{-Bu}_8\text{Sn}_3$ (III). (a) Kugelstabmodell, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Sn. (b) Raumerfüllungsmodell; die Methylreste der *t*-Butylgruppen sind als Kugeln gezeichnet. Die Berührungstellen zwischen Organylresten an den endständigen Zinnatomen sind punktiert.

Abhängigkeit des Zinn–Zinn-Abstandes von der Art der Heteroatome beobachtet, wohl aber wiederum vom Platzbedarf der Organylreste; so sind in den Sn_4 -Ketten mit den stark raumerfüllenden *t*-Butylgruppen die Abstände in der Mitte länger als außen.

Aus Tab. 5, die, geordnet nach steigenden Werten, die zur Zeit verfügbaren Abstände zwischen organylsubstituierten Zinnatomen der Oxidationsstufe 4 enthält [13], wird zunächst deutlich, dass diese innerhalb eines relativ weiten Bereichs variieren können. Bei näherer Betrachtung lassen sich aber, obwohl sehr unterschiedliche Molekülformen vorliegen - Ketten, Ringe, Käfigstrukturen -, doch drei Gruppen zusammenfassen:

(1) Zwischen etwa 275 und 283 pm findet man Verbindungen, bei denen die Organylreste die nächste Umgebung des Zinnatoms offenbar nur wenig beanspruchen, entweder weil sie klein sind (z. B. Methyl, Nr. 7, 9–11, 13, 14) oder weil sie sich in Richtung des geringsten Platzbedarfs einstellen können (Phenyl, Nr. 8, 12, 15, 16) oder weil sie ihre grösste Raumerfüllung in einiger Entfernung vom Zinnatom besitzen (Benzyl, Nr. 18, 19; Trimethylsilyl-methyl, Nr. 21; beide an der oberen Grenze dieses Bereiches) oder schliesslich, weil bei gemischter Substitution die kleineren Liganden (Methyl, Nr. 20; Brom, Nr. 22) den grossen Tri-isopropylphenyl-Resten ein Ausweichen erlauben. In dieser ersten Gruppe findet man also wohl die am wenigsten beeinflussten Zinn–Zinn-Abstände, die im übrigen auch nahe bei denen des α -Zinns (Nr. 17) liegen.

(2) Kürzere Werte (269 bis 272 pm) können offenbar dann auftreten, wenn eine höhere Bindungszahl und eine Verbrückung der beiden Zinnatome durch zweizählige Liganden vorliegen (Nr. 1 bis 6). Brückenbildende Liganden allein bewirken anscheinend keine Abstandsverkürzung, wie das Beispiel Nr. 25 zeigt.

(3) Bei den in der Tabelle aufgeführten Verbindungen mit Abständen > 284 pm findet man schliesslich nur sehr voluminöse Liganden: Bis(trimethylsilyl-methyl, Nr. 24 und 34; Diethylphenyl, Nr. 27; der zweizählige Rest bei Nr. 25; *t*-Amyl, Nr. 37, vor allem aber die *t*-Butylgruppe, die offensichtlich die Umgebung des Zinnatoms besonders stark belastet. Besonders wirksam wird dieser Effekt, wenn noch eine gegenseitige Behinderung von Organylgruppen an nichtbenachbarten Zinnatomen hinzukommt (Nr. 41, 42).

Auch bei Silicium- und Germanium-Organylen ist der Einfluss der Sperrigkeit der Organylreste deutlich zu erkennen: Die längsten Element–Element-Abstände treten dann auf, wenn als Liganden *t*-Butylgruppen vorliegen [33,34].

Experimentelles

Darstellung

$\text{Bz}_3\text{SnSnBz}_3$ (I). Zur Darstellung werden 1.97 g (5.0 mmol) Tribenzyl-zinnhydrid in etwa 50 ml Dimethylformamid gelöst. Die klare Lösung färbt sich schnell intensiv gelb. Während die Farbe im Verlauf von 24 h allmählich verblasst, scheidet sich die Verbindung in Form von farblosen Kristallen ab. Ausbeute 85%, Fp. 148°C .

Analysen: $\text{Bz}_3\text{SnSnBz}_3$ gef. ($\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Sn}_2$ ber.): C, 64.25 (64.33); H, 5.43 (5.40); Sn, 30.7% (30.27%).

$t\text{-Bu}_3\text{Sn-Sn-t-Bu}_3$ (II), $t\text{-Bu}_3\text{Sn-Sn(t-Bu}_2\text{)-Sn-t-Bu}_3$ (III). Bei der Umsetzung von $t\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$ mit einer Grignard-Lösung ($t\text{-BuMgCl}$) [2,6] fällt als Hauptprodukt

Octa-*t*-butyl-cyclo-tetrastannan ($t\text{-Bu}_2\text{Sn}$)₄ in Form eines gelben Niederschlags aus. Nach Hydrolyse der Grignard-Verbindung kristallisieren beim Einengen der organischen Phase zunächst Hexa-*t*-butyl-distannan (II) und zuletzt Octa-*t*-butyl-tristannan (III) aus.

Tabelle 5

Abstände (pm) zwischen organylsubstituierten Zinn(IV)-Atomen

Nr.	Formel	Zinn-Zinn-Abst.		Lit.
		max.	min.	
1		269.2		14
2		269.6	269.1	15, 16
3		270.7		17
4		271.1		18
5		271.1		15

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Nr.	Formel	Zinn-Zinn-Abst.		Lit.
		max.	min.	
6	$ \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Ph}_2\text{Sn} - \text{SnPh}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array} $	272.0	271.8	15
7	$ \begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Sn} - \text{CHMe} \\ / \quad \backslash \\ \text{Me}_2\text{Sn} \quad \text{SnMe}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{MeHC} - \text{SnMe}_2 \end{array} $	276.6	275.5	19
8	$\text{Ph}_3\text{Sn} - \text{SnPh}_3$	277.0		3
9	$ \begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{Cl} - \text{Sn} - \text{Sn} - \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array} $	277.0		20
10	$ \begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Sn} \quad \quad \quad \text{SnMe}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{Me}_3\text{Sn} - \text{Sn} - \text{Mo} - \text{Mo} - \text{Sn} - \text{SnMe}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{R} \quad \text{R} \end{array} $	277.9	276.8	21
11	$ \begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Sn} - \text{Se} \\ \quad \quad \\ \text{Me}_2\text{Sn} \quad \text{SnMe}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{Se} \end{array} $	278.2	277.5	22
12	$ \begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{Sn} - \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{Ph}_2\text{Sn} \quad \text{SnPh}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{H}_2\text{C} - \text{SnPh}_2 \end{array} $	278.3		23
13	$ \begin{array}{c} \text{P} \\ \\ \text{SnMe}_2 \quad \text{SnMe}_2 \quad \text{SnMe}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{SnMe}_2 \quad \text{SnMe}_2 \quad \text{SnMe}_2 \\ \\ \text{P} \end{array} $	279.0		24
14	$ \begin{array}{c} \text{P} \\ \\ \text{SnMe}_2 \quad \text{SnMe}_2 \quad \text{SnMe}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{SnMe}_2 \quad \text{SnMe}_2 \quad \text{SnMe}_2 \\ \\ \text{P} \end{array} $	279		25

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Nr.	Formel	Zinn-Zinn-Abst.		Lit.
		max.	min.	
15	$ \begin{array}{ccc} \text{Ph}_2\text{Sn} & \text{---} & \text{SnPh}_2 \\ / & & \backslash \\ \text{Ph}_2\text{Sn} & & \text{SnPh}_2 \\ \backslash & & / \\ \text{Ph}_2\text{Sn} & \text{---} & \text{SnPh}_2 \end{array} $	279.1	277.3	1, 26
16	$ \begin{array}{ccccc} & \text{Ph} & & \text{t-Bu} & \text{Ph} \\ & & & & \\ \text{Ph} & \text{---} & \text{Sn} & \text{---} & \text{Sn} & \text{---} & \text{Ph} \\ & & & & \\ & \text{Ph} & & \text{t-Bu} & \text{Ph} \end{array} $	280.1	279.5	10
17	α -Sn	281.0		
18	$ \begin{array}{ccc} \text{Bz}_2\text{Sn} & \text{---} & \text{SnBz}_2 \\ / & & \backslash \\ \text{Bz}_2\text{Sn} & & \text{SnBz}_2 \\ \backslash & & / \\ \text{Bz}_2\text{Sn} & \text{---} & \text{Sn Bz}_2 \end{array} $	281.1	279.2	1
19	$\text{Bz}_3\text{Sn} \text{---} \text{SnBz}_3$	282.3		Diese Arbeit, I
20	$ \begin{array}{ccc} & \text{R} & \text{R} \\ & & \\ \text{Me} & \text{---} & \text{Sn} & \text{---} & \text{Me} \\ & & & & \\ & \text{R} & & \text{R} & \\ \text{R} = & \text{-PhiPr}_3(2,4,6) \end{array} $	282.9		Diese Arbeit, IV
21	$ \begin{array}{ccc} \text{R}_2\text{Sn} & \text{---} & \text{SnR}_2 \\ & & \\ \text{R}_2\text{Sn} & \text{---} & \text{SnR}_2 \\ \text{R} = & \text{-CH}_2\text{SiMe}_3 \end{array} $	283.4	282.2	27
22	$ \begin{array}{ccc} & \text{R} & \text{R} \\ & & \\ \text{Br} & \text{---} & \text{Sn} & \text{---} & \text{Br} \\ & & & & \\ & \text{R} & & \text{R} & \\ \text{R} = & \text{-PhiPr}_3(2,4,6) \end{array} $	284.1		Diese Arbeit, VII
23	$ \begin{array}{ccc} \text{t-Bu}_2\text{Sn} & \text{---} & \text{Te} \\ & & \\ \text{t-Bu}_2\text{Sn} & & \text{Sn-tBu}_2 \\ & & / \\ & & \text{Te} \end{array} $	284.3	283.6	12

Tabelle 5 (Fortsetzung)

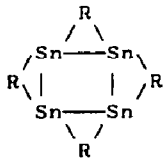
Nr.	Formel	Zinn-Zinn-Abst.		Lit.
		max.	min.	
24	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Sn}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ <p>R = -CH(SiMe₃)₂</p>	284.4		28
25	 <p>R = α, β-Bis(trimethylsilyl)- σ-xyliden</p> $\begin{array}{c} -\text{CHSiMe}_3 \\ \\ \text{Ph} \\ \\ -\text{CHSiMe}_3 \end{array}$	285.2		29
26	$\begin{array}{cccc} \text{Ph} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{Ph} \\ & & & \\ \text{Ph}-\text{Sn} & -\text{Sn} & -\text{Sn} & -\text{Sn}-\text{Ph} \\ & & & \\ \text{Ph} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{Ph} \end{array}$	286.8	282.5	10
27	$\begin{array}{c} \text{SnR}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{R}_2\text{Sn} - \text{SnR}_2 \end{array}$ <p>R = -PhEt₂(2,6)</p>	287.0	285.4	30
28	$\begin{array}{c} \text{t-Bu}_2\text{Sn} - \text{Se} \\ \quad \\ \text{t-Bu}_2\text{Sn} \quad \text{Sn-t-Bu}_2 \\ \quad \\ \text{Se} \end{array}$	287.5		12
29	$\begin{array}{c} \text{t-Bu}_2\text{Sn} - \text{S} \\ \quad \\ \text{t-Bu}_2\text{Sn} \quad \text{Sn-t-Bu}_2 \\ \quad \\ \text{S} \end{array}$	288.2		12
30	$\begin{array}{c} \text{t-Bu}_2\text{Sn} - \text{Sn-t-Bu}_2 \\ \quad \\ \text{t-Bu}_2\text{Sn} - \text{Sn-t-Bu}_2 \end{array}$	288.7		2

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Nr.	Formel	Zinn-Zinn-Abst.		Lit.
		max.	min.	
31	$ \begin{array}{c} \text{t-Bu}_2\text{Sn} \text{---} \text{Sn t-Bu}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{t-Bu}_2\text{Sn} \qquad \text{Sn t-Bu}_2 \\ \backslash \qquad / \\ \text{Te} \end{array} $	288.9	286.9	11
32	$ \begin{array}{c} \text{t-Bu}_2\text{Sn} \text{---} \text{Sn t-Bu}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{t-Bu}_2\text{Sn} \qquad \text{Sn t-Bu}_2 \\ \backslash \qquad / \\ \text{Se} \end{array} $	289	287	11
33	$ \text{t-Bu}_3\text{Sn} \text{---} \text{Sn t-Bu}_3 $	289.4		Diese Arbeit, II
34	$ \begin{array}{c} \text{t-BuC} = \text{P} \\ \qquad \\ \text{R}_2\text{Sn} \text{---} \text{SnR}_2 \\ \text{R} = \text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2 \end{array} $	289.4	287.3	31
35	$ \begin{array}{c} \text{t-Bu}_2\text{Sn} \text{---} \text{Sn t-Bu}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{t-Bu}_2\text{Sn} \qquad \text{Sn t-Bu}_2 \\ \backslash \qquad / \\ \text{S} \end{array} $	289.8	286.4	11
36	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{Ph} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{Ph} & \\ \text{Ph-Sn} & \text{---} & \text{Sn} & \text{---} & \text{Sn} & \text{---} & \text{Sn-Ph} \\ & \text{Ph} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{Ph} & \end{array} $	291.2	283.7	10
37	$ \begin{array}{c} \text{t-Am}_2\text{Sn} \text{---} \text{Sn t-Am}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{t-Am}_2\text{Sn} \text{---} \text{Sn t-Am}_2 \\ \text{t-Am} = \text{t-Amyl} \end{array} $	292.3	291.4	2
38	$ \begin{array}{cccc} \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} \\ \text{I-Sn} & \text{---} & \text{Sn} & \text{---} & \text{Sn} & \text{---} & \text{Sn-I} \\ & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & & \end{array} $	292.4	289.5	32
39	$ \begin{array}{cccc} \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} \\ \text{PhS-Sn} & \text{---} & \text{Sn} & \text{---} & \text{Sn} & \text{---} & \text{Sn-SPh} \\ & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & & \end{array} $	292.8	291.0	Diese Arbeit, VI

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Nr.	Formel	Zinn-Zinn-Abst.		Lit.
		max.	min.	
40	$\begin{array}{cccc} \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} \\ \text{Br-Sn} & \text{---Sn---} & \text{Sn---} & \text{Sn-Br} \\ \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} \end{array}$	292.8	288.7	Diese Arbeit, V
41	$\begin{array}{cccccc} \text{Ph} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{Ph} \\ \text{Ph-Sn} & \text{---Sn---} & \text{Sn---} & \text{Sn---} & \text{Sn---} & \text{Sn-Ph} \\ \text{Ph} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{Ph} \end{array}$	296.6	284.5	10
42	$\begin{array}{ccc} \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} \\ \text{t-Bu-Sn} & \text{---Sn---} & \text{Sn-t-Bu} \\ \text{t-Bu} & \text{t-Bu} & \text{t-Bu} \end{array}$	296.6		Diese Arbeit, III

Analysen: $\text{t-Bu}_3\text{SnSn}(\text{t-Bu}_2)\text{Sn-t-Bu}_3$ gef. ($\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{Sn}_3$ ber.): C, 46.72 (47.27); H, 8.88 (8.93); Sn, 44.2% (43.80%). Fp. 175°C.

Die Eigenschaften des Distannans II stimmen mit den von Kandil und Allred [5] beschriebenen überein.

Me(i-Pr₃Ph)₂SnSn(i-Pr₃Ph)₂Me (IV). 2 g 1,2-Dichlor-tetrakis(2,4,6-tri-isopropylphenyl)distannan (aus Hexa-aryl-cyclotristannan und Chloroform analog zur entsprechenden Bromverbindung dargestellt, s. u.) werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 5 ml Methyllithium-Lösung in Ether versetzt. Man rührt 3 h bei Raumtemperatur, entfernt das überschüssige Methyllithium mit Dibromethan und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird in n-Hexan aufgenommen, die Lösung von LiCl durch Abfiltrieren befreit und eingeengt. Umkristallisieren aus Acetonitril/Chloroform liefert farblose Kristalle vom Fp. 262°C (Zersetzung).

Analysen: $\text{Me}(\text{i-Pr}_3\text{Ph})_2\text{SnSn}(\text{i-Pr}_3\text{Ph})_2\text{Me}$ gef. ($\text{C}_{62}\text{H}_{98}\text{Sn}_2$ ber.): C, 68.72 (68.90); H, 9.22% (9.14%).

BrSn(t-Bu)₂Sn(t-Bu)₂Sn(t-Bu)₂Sn(t-Bu)₂Br (V). Zu einer Suspension von 3.1 g Octa-t-butyl-cyclo-tetrastannan [2] in 150 ml Toluol wird bei 0°C eine Lösung von 0.17 g Brom in 50 ml Chloroform zugetropft, bis das Brom gerade nicht mehr entfärbt wird. Die Lösung wird abfiltriert und auf die Hälfte eingeengt. Durch Kühlen fallen gelbe Kristalle aus, die aus Aceton umkristallisiert werden. Fp. 175°C.

PhSSn(t-Bu)₂Sn(t-Bu)₂Sn(t-Bu)₂Sn(t-Bu)₂SPh (VI). Zu einer Suspension von 5.5 g Octa-t-butyl-cyclo-tetrastannan [2] in 150 ml Benzol wird unter Rühren eine Lösung von 1.3 g Diphenyl-disulfid in 50 ml Benzol zugetropft. Die Mischung wird 1 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Fp. 175°C.

Analysen: $\text{PhSSn}(\text{t-Bu})_2\text{Sn}(\text{t-Bu})_2\text{Sn}(\text{t-Bu})_2\text{Sn}(\text{t-Bu})_2\text{SPh}$ gef. ($\text{C}_{44}\text{H}_{82}\text{Sn}_4\text{S}_2$ ber.): C, 46.16 (45.95); H, 6.92 (7.19); S, 5.71% (5.58%).

Tabelle 6

NMR-Daten der Verbindungen I–III

	Bz ₆ Sn ₂ (I)	t-Bu ₆ Sn ₂ (II)	t-Bu ₈ Sn ₃ ^a (III)	
			Sn _b	Sn _t
δ(¹ H) (ppm)	2.10 (CH ₂)	1.36	1.42	1.38
² J(¹¹⁹ Sn– ¹ H) (Hz)	51.0			
³ J(¹¹⁹ Sn– ¹ H) (Hz)	11.0	57.3	62.8	57.8
³ J(¹¹⁷ Sn– ¹ H) (Hz)		54.8	59.9	55.3
⁴ J(¹¹⁹ Sn– ¹ H) (Hz)		4.0	5.0	4.5
δ(¹¹⁹ Sn) (ppm)	–44.6	–6.1	17.0	20.4
¹ J(¹¹⁹ Sn– ¹¹⁷ Sn) (Hz)	1779.8	57	774	774

^a Sn_b Brückenglied, Sn_t Endglied.

Br(i-Pr₃Ph)₂SnSn(i-Pr₃Ph)₂Br (VII). Zu einer Lösung von Hexakis(2,4,6-tri-isopropylphenyl)-cyclo-tristannan (aus einer Grignard-Lösung von 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol und Zinn-tetrachlorid durch Reduktion mit Zinn(II)-bromid [8]) gibt man Bromoform und erhitzt etwa 20 min zum Sieden. Die vorher rote Lösung entfärbt sich. Man destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab und kristallisiert den Rückstand aus Aceton um. Farblose Kristalle, Fp. 192 °C (Gelbfärbung).

Analysen: Br(i-Br₃Ph)₂SnSn(i-Pr₃Ph)₂Br gef. (C₆₀H₉₂Sn₂Br₂ ber.): C, 59.55 (59.53); H, 7.68 (7.66); Br, 13.55% (13.20%).

NMR-Spektren

NMR-Spektren wurden in gesättigter CDCl₃-Lösung bei Raumtemperatur gegen (CH₃)₄Sn als internen Standard mit dem Gerät WH 90 (Fa. Bruker) vermessen. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tab. 6 und 7 zusammengestellt.

Strukturbestimmung [9]

Die Reflexe wurden auf dem Automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Fa. Enraf–Nonius) bei Raumtemperatur mit Mo-K_α-Strahlung und Graphitmonochromator vermessen.

Tabelle 7

NMR-Daten der Verbindungen V und VI

	t-Bu ₈ Sn ₄ Br ₂ ^a (V)		t-Bu ₈ Sn ₄ (SPh) ₂ ^a (VI)	
	Sn _b	Sn _t	Sn _b	Sn _t
δ(¹ H) (ppm)	1.44	1.57	1.32	1.58
² J(¹¹⁹ Sn– ¹ H) (Hz)				
³ J(¹¹⁹ Sn– ¹ H) (Hz)	78.0	72.5	74.0	69.0
³ J(¹¹⁷ Sn– ¹ H) (Hz)	74.5	69.3	70.0	66.0
⁴ J(¹¹⁹ Sn– ¹ H) (Hz)	5.5	5.6	5.0	5.2
δ(¹¹⁹ Sn) (ppm)	25.2	102.8	40.9	33.8
¹ J(¹¹⁹ Sn _b – ¹¹⁷ Sn _b) (Hz)	1474.6		1428	
¹ J(¹¹⁹ Sn _b – ¹¹⁷ Sn _t) (Hz)	1991.3		1536/1655	
² J(¹¹⁹ Sn _b – ¹¹⁷ Sn _t) (Hz)	25.3			
³ J(¹¹⁹ Sn _t – ¹¹⁷ Sn _t) (Hz)	270.9		250	

^a Sn_b Brückenglied, Sn_t Endglied.

Nach der Bestimmung der Startkoordinaten der Schweratome mit den in Tab. 1 und 2 angegebenen Verfahren wurden die Lagen der Kohlenstoffatome durch Differenz-Fouriersynthesen bestimmt. Für die Verfeinerungsrechnungen wurden für Zinn, Schwefel und Brom anisotrope, für Kohlenstoff isotrope Temperaturfaktoren verwendet. Auf die Bestimmung der Wasserstofflagen wurde verzichtet.

Die Rechnungen wurden auf der Anlage IBM 370/168 bzw. IBM 3081 K des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn unter Verwendung der Programmsysteme MULTAN80 [35], XRAY-76 [36] and SHELX [37] sowie der Programme ORTEP [38], KPLOTT [39], PATSIM [40] und SCHAKAL [41] ausgeführt.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Puff, Ch. Bach, H. Reuter und W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 17.
- 2 H. Puff, Ch. Bach, W. Schuh und R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 313.
- 3 H. Preut, H.-J. Haupt und F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 396 (1973) 81.
- 4 H. Reuter, Dissertation, Bonn 1987.
- 5 S.A. Kandil und A.L. Allred, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 2987.
- 6 W. Schuh, Dissertation, Bonn 1982.
- 7 W.V. Farrar und H.A. Skinner, *J. Organomet. Chem.*, 1 (434) 1964.
- 8 S. Masamune und L.R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 6390; W. Wald, Dissertation, Bonn 1987.
- 9 Ausführliche kristallographische Daten, Einzelheiten des Ganges der Strukturbestimmung sowie Tabellen der Atomkoordinaten können unter Angabe der Autoren, des Zeitschriftenzitats und der Hinterlegungsnummer CSD-53285 beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 angefordert werden.
- 10 S. Adams und M. Dräger, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1280; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 1255.
- 11 H. Puff, A. Bongartz, W. Schuh und R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.*, 248 (1983) 61.
- 12 H. Puff, B. Breuer, W. Schuh, R. Sievers und R. Zimmer, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 279.
- 13 CSD Cambridge Structural Database 3.1, January 1988; May 1988.
- 14 R. Faggiani, J.P. Johnson, I.D. Brown und T. Birchall, *Acta Cryst. B*, 34 (1978) 3742.
- 15 S. Adams, M. Dräger und B. Mathiasch, *J. Organomet. Chem.*, 326 (1987) 173.
- 16 G. Bandoli, D.A. Clemente und C. Panattoni, *J. Chem. Soc. (D)*, (1971) 311.
- 17 R. Faggiani, J.P. Johnson, I.D. Brown und T. Birchall, *Acta Cryst. B*, 35 (1979) 1227.
- 18 T. Birchall und J.P. Johnson, *Canad. J. Chem.*, 60 (1982) 934.
- 19 H. Preut, P. Bleckmann, T. Mitchell und B. Fabisch, *Acta Cryst. C*, 40 (1984) 370.
- 20 S. Adams, M. Dräger und B. Mathiasch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 532 (1986) 81.
- 21 M.J. Chetcuti, M.H. Chisholm, H.T. Chiu und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1060; M.H. Chisholm, H.T. Chiu, K. Folting und J.C. Huffman, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4097.
- 22 M. Dräger und B. Mathiasch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 470 (1980) 45.
- 23 J. Meunier-Piret, M. van Meerse, M. Gielen und K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 289.
- 24 B. Mathiasch und M. Dräger, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 767.
- 25 M. Dräger und B. Mathiasch, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 1079; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 1029.
- 26 M. Dräger, B. Mathiasch, L. Ross und M. Ross, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 506 (1983) 99.
- 27 V.K. Belsky, N.N. Zemlyansky, N.D. Kolosova und I.V. Borisova, *J. Organomet. Chem.*, 215 (1981) 41.

- 28 T.A.K. Al-Allaf, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 548.
- 29 M.F. Lappert, W.-P. Leung, C.L. Raston, A.J. Thorne, B.W. Skelton und A.H. White, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) C28.
- 30 S. Masamune, L.R. Sita und D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 630.
- 31 A.H. Cowley, S.W. Hall, Ch.M. Nunn und J.M. Power, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 874; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 838.
- 32 S. Adams und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 295.
- 33 N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon und K. Peters, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 79.
- 34 M. Weidenbruch, F.-Th. Grimm, M. Herndorf und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) 335.
- 35 P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq und M.M. Woolfson, *MULTAN80: A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data*. York 1980.
- 36 J.M. Stewart (Ed.), *XRAY (Version 1976)*, Technical Report (TR-446) of the Computer Science Center, University of Maryland, USA.
- 37 G.M. Sheldrick, *SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- 38 C.K. Johnson, *ORTEP: A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge 1955; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.
- 39 R. Hundt, *KPLOT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen*, Bonn 1979.
- 40 R. Hundt, *PATSIM: Programme zur Interpretation von Patterson-Synthesen*. Bonn 1974.
- 41 E. Keller, *SCHAKAL: Programm zum Zeichnen von Kugel-Stab- und Kalotten-Modellen*, Freiburg 1980.