

JOM 23525

Synthese, Kristallstruktur und Reaktionen des Isopropylzinntriisopropoxids, ${}^i\text{PrSn}(\text{O}^i\text{Pr})_3$

Hans Reuter und Dirk Schröder

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 30. November 1992)

Abstract

${}^i\text{PrSn}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ has been prepared by the reaction of isopropyltin trichloride with three equivalents of potassium isopropoxide. Its structure in a diluted solution of CDCl_3 was studied by ${}^{13}\text{C}$ and ${}^{119}\text{Sn}$ NMR spectroscopy, showing that the compound is monomeric. The isotropic ${}^{119}\text{Sn}$ shift value obtained by CP/MAS experiments, however, indicates association in the solid. The degree of aggregation was confirmed by a single crystal X-ray diffraction study, showing a dimeric structure with a four-membered Sn–O framework and tin trigonal-bipyramidally coordinated. The reactions of the title compound with different amounts of water are given.

Zusammenfassung

${}^i\text{PrSn}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ wurde durch Reaktion von Isopropylzinntrichlorid mit drei Moläquivalenten Kaliumisopropoxid hergestellt. In verdünnter CDCl_3 -Lösung zeigt sich mittels ${}^{13}\text{C}$ - und ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie, daß die Verbindung monomer vorliegt. Der isotrope ${}^{119}\text{Sn}$ -Verschiebungswert, der über CP/MAS-Experimente ermittelt wurde, deutet jedoch auf eine Aggregation im Festkörper hin. Der Aggregationsgrad wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt, die eine dimere Struktur mit einem viergliedrigen Sn–O-Gerüst und trigonal-bipyramidal koordiniertem Zinn anzeigt. Die Reaktionen der Titelverbindung mit unterschiedlichen Mengen an Wasser werden vorgestellt.

1. Einleitung

Die Verbindungsklasse der Metallalkoxide $\text{M}^{\text{N}}(\text{OR})_n$, ist in den letzten Jahren sehr stark in den Vordergrund der präparativen anorganischen Chemie gerückt, da sie beim Sol-Gel-Prozeß als Precursor zur Herstellung neuer oder verbesserter keramischer Werkstoffe vielseitig eingesetzt werden können [1]. Im Zusammenhang mit der Synthese ternärer und höherkomponentiger Oxide spielen dabei neben den reinen Metallalkoxiden zunehmend Derivate dieser Verbindungen eine Rolle, die in Bezug auf ihre Hydrolyseeigenschaften durch chemische Modifizierung [2] aufeinander abgestimmt sind.

Im Falle des vierwertigen Metalls Zinn ($\text{M} = \text{Sn}$, $n = 4$) bietet sich für eine solche Modifizierung unter anderem der Ersatz eines Alkoxidrestes durch einen

organischen Rest an, da die Zinn–Kohlenstoff-Bindung unter den Bedingungen des lösemittelabhängigen Schrittes [3] des Sol–Gel-Prozesses normalerweise nicht angegriffen wird. Parallel zu unseren Untersuchungen zum Sol–Gel-Prozeß mit reinen Zinn(IV)-alkoxiden, untersuchen wir daher auch das analoge Verhalten der entsprechenden Monoorganozinn(IV)-trialkoxide, $\text{R}'\text{Sn}(\text{OR})_3$.

Obwohl die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse bereits seit langem bekannt sind [4], findet man über die Eigenschaften und den Aufbau der Monoorganozinntrialkoxide nur sehr widersprüchliche Angaben. Dies gilt gleichermaßen sowohl für die Verbindungen in Lösung wie auch im Festkörper. Nach Bradley *et al.* [5] stellen die meisten Trimethoxide, $\text{R}'\text{Sn}(\text{OMe})_3$, nichtflüchtige Verbindungen dar, wobei für das *n*-Butylzinntrimethoxid, $\text{BuSn}(\text{OMe})_3$, verschiedene oligomere und polymere Strukturen mit Sn–O-Vier- und Sechsringen vorgeschlagen werden, in denen die Zinnatome alle sechsfach oktaedrisch koor-

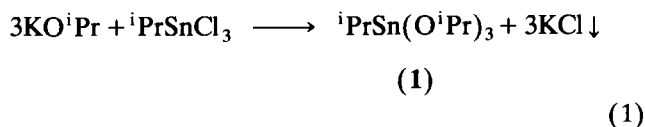
Correspondence to: Priv. Doz. Dr. H. Reuter.

diniert sein sollen. Demgegenüber handelt es sich bei den meisten anderen Monoorganozinn(IV)-trialkoxiden um durchweg schwerflüchtige oder niedrigschmelzende Flüssigkeiten, die in nicht komplexierenden Lösungsmitteln trimer oder dimer vorliegen sollen, wobei für die Triethoxide, $\text{R}'\text{Sn}(\text{OEt})_3$, trimere Strukturen mit fünf- und sechsfach koordinierten Zinnatomen vorgeschlagen werden, während den Triisopropoxiden, $\text{R}'\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_3$, eine dimere Struktur zugrunde liegen soll, in denen die Zinnatome ausschließlich trigonal-bipyramidal koordiniert sind.

Wir berichten in dieser Mitteilung über die Synthese und Hydrolysereaktionen des Isopropylzinntriisopropoxids, ${}^i\text{PrSn}(\text{O}^i\text{Pr})_3$, sowie über unsere Untersuchungen bezüglich der strukturellen Eigenschaften dieser Verbindung in Lösung (${}^{13}\text{C}$ -, ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie) und im Festkörper (${}^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse).

2. Synthese

Die Synthese des ${}^i\text{PrSn}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (1) erfolgte nach dem Alkalimetallchlorid-Verfahren [6] entsprechend Reaktionsgleichung (1).



Verbindung 1 läßt sich bei vermindertem Druck unzersetzt destillieren, wobei das Destillat bei Raumtemperatur zu einem glänzendweißen, polykristallinen Feststoff, der mit Luftfeuchtigkeit sehr rasch zu einem amorphen Pulver reagiert, erstarrt. Röntgenographisch verwertbare Einkristalle wurden in einer abgeschlossenen, evakuierten Glasampulle nach Aufschmelzen in einem Temperaturgefälle gewonnen.

3. Ergebnisse und Diskussion

In CDCl_3 finden sich im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 1 insgesamt vier unterschiedliche Resonanzsignale, deren Zuordnung zum Isopropylrest und den Isopropanolatgruppen über das Intensitätsverhältnis (1/3) und über die Größe der ${}^nJ({}^{13}\text{C}-{}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten eindeutig ist. Unter gleichen Bedingungen zeigt sich im ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum nur ein einziges Resonanzsignal bei $\delta = -217.9$ ppm.

Ein Zusammenhang zwischen dem Assoziationsgrad von Monoorganozinntrialkoxiden und $\delta({}^{119}\text{Sn})$ wurde erstmals von Kennedy *et al.* [7] postuliert, die unterschiedliche n-Butylzinntrialkoxide in geschmolzener

oder gelöster Phase bei verschiedenen Temperaturen untersuchten. Die $\delta({}^{119}\text{Sn})$ -Werte variierten dabei zum einen sehr stark mit der Temperatur zum anderen aber auch mit dem Raumbedarf der Alkoxidreste. Die Beobachtungen werden dahingehend interpretiert, daß bei sehr voluminösen Alkoxidgruppen (z.B. $\text{R} = {}^t\text{Bu}$) monomere Trialkoxide mit tetraedrisch koordiniertem Zinn, bei verzweigten Alkoxidresten (z.B. $\text{R} = {}^i\text{Pr}$) oligomere Trialkoxide mit fünffach koordiniertem Zinn und bei kleinen, unverzweigten Alkoxidgruppen (z.B. $\text{R} = \text{Me}$) polymere Trialkoxide mit sechsfach, oktaedrisch koordiniertem Zinn vorliegen sollen.

Der im vorliegenden Fall für das gelöste Isopropylzinntriisopropoxid beobachtete $\delta({}^{119}\text{Sn})$ -Wert von -217.9 pm liegt im Bereich der Trialkoxide, für die eine monomere Struktur mit vierfach koordiniertem Zinn angenommen werden kann. Hierfür spricht auch, daß im hochaufgelöstem ${}^{119}\text{Sn}$ -Spektrum keine zusätzlichen ${}^{119}\text{Sn}$ - ${}^{119}/{}^{117}\text{Sn}$ -Kopplungen, wie sie im Falle stabiler, aggregierter Moleküle auftreten müßten, beobachtet werden.

Zwar tritt im ${}^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 1 ebenfalls nur ein Resonanzsignal auf, im Gegensatz zum entsprechenden Spektrum in Lösung jedoch bei $\delta = -364.1$ ppm. Diese Verschiebung des Reso-

TABELLE 1. Experimentelle Daten zur Röntgenstrukturanalyse des Isopropylzinntriisopropoxids

<i>Kristalldaten</i>	
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Sn}$
molare Masse (g/mol)	339.06
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
<i>a</i> (pm)	917.0(3)
<i>b</i> (pm)	944.4(4)
<i>c</i> (pm)	988.2(5)
α (°)	106.69(4)
β (°)	97.75(3)
γ (°)	96.52(3)
Zellvolumen (nm^{-3})	0.8017
Formeleinheiten	2
berechnete Dichte (g/cm^3)	1.404
μ ($\text{Mo K}\alpha$) (cm^{-1})	14.57
<i>Datensammlung</i>	
angefahrene Gitterpunkte/ $2\theta_{\text{max}}$	3943/51.95
Oktanten	$hkl, h\bar{k}l, h\bar{k}\bar{l}, h\bar{k}l$
beobachtete Reflexe	3770
symmetrieunabhängige Reflexe/ R_{int}	2867/0.005
unterdrückte Reflexe	262 mit $F_0 \leq 2\sigma(F_0)$
<i>Strukturverfeinerung</i>	
verwendete Reflexe	2605
verfeinerte Parameter	146
Verhältnis: Reflexe/Parameter	17.84
$R = \sum F_o - F_x / \sum F_o $	0.053
$R_w = \sum \sqrt{w} F_o - F_x / \sum \sqrt{w} F_o $	0.047 mit $w = 1/[\sigma^2(F_o)]$

TABELLE 2. Koordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} der Atome der asymmetrischen Einheit mit den Standardabweichung der letzten Stelle(n) in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Sn(1)	0.15003(6)	0.61914(5)	0.12761(5)	0.040(1)
C(1)	0.2695(10)	0.7578(9)	0.0230(8)	0.066(3)
C(2)	0.2014(11)	0.8966(8)	0.0226(10)	0.084(4)
C(3)	0.4291(10)	0.7913(12)	0.0854(12)	0.099(6)
O(1)	-0.0750(5)	0.5629(4)	0.0868(4)	0.045(2)
C(11)	-0.1840(8)	0.6386(7)	0.1549(7)	0.046(2)
C(12)	-0.1601(9)	0.8033(8)	0.1601(8)	0.056(3)
C(13)	-0.1923(10)	0.6188(9)	0.2984(8)	0.065(3)
O(2)	0.1421(6)	0.7448(5)	0.3257(5)	0.058(2)
C(21)	0.2636(10)	0.8243(8)	0.4377(7)	0.058(3)
C(22)	0.2828(13)	0.9892(8)	0.4523(9)	0.086(4)
C(23)	0.2312(12)	0.7971(9)	0.5744(8)	0.081(4)
O(3)	0.2691(7)	0.4762(6)	0.1726(5)	0.069(3)
C(31)	0.2800(11)	0.4320(8)	0.2992(8)	0.066(3)
C(32)	0.4074(12)	0.3489(11)	0.3028(11)	0.090(4)
C(33)	0.1363(12)	0.3294(12)	0.2933(11)	0.093(5)

$$^a U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j), (\times 10^{-2} \text{ nm}^2).$$

nanzsignals vom gelösten zum festen Zustand um 110 ppm nach höherem Feld deutet darauf hin, daß die Koordinationszahl am Zinn im Festkörper größer sein muß als in Lösung. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn die Moleküle intermolekular assoziieren, also dimere, trimere oder polymere Aggregate vorliegen. Unter dem Vorbehalt, daß die von Kennedy *et al.* vorgeschlagene Einteilung der verschiedenen n-Butylzinntrialkoxide auf die feste Phase übertragbar ist, liegt der $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Wert von festem **1** im Bereich für dimere/trimere Trialkoxide mit fünffach koordiniertem Zinn.

Zur Klärung des Assoziationsgrades von **1** im Festkörper wurde die Kristallstruktur über eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Wie Abb. 1 zeigt, handelt es sich bei **1** im festen Zustand um ein dimeres, zentrosymmetrisches Molekül, in dem die Zinnatome verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert sind. Die Lage der direkt ans Zinn gebundenen Isopropylgruppe in der Äquatorebene der trigonalen Bipyramide entspricht dabei den Erwartungen nach dem VSEPR-Modell [8], wonach die elektronegativeren und kleineren Isopropanolat-Gruppen bevorzugt die axialen Positionen einnehmen sollten. Im vorliegenden Fall ist die Achse mit einem Bindungswinkel von 158.1° am Zinn stark eingeknickt.

Die direkte Verknüpfung zweier trigonaler Bipyramiden, die im vorliegenden Fall über zwei μ_2 -OR-Gruppen stattfindet, wurde bisher für zinnorganische Verbindungen nur bei den dimeren Diorganozinnhy-

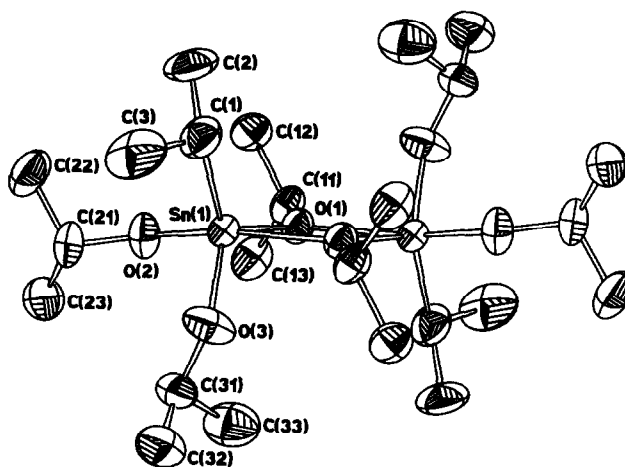


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur des dimeren Isopropylzinntriisopropoxids mit der Benennung der Atome der asymmetrischen Einheit. Die einzelnen Atome sind durch ihre thermischen Schwingungselipsoide dargestellt, die 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieser Atome wiedergeben.

droxidhalogeniden, $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{X}$, beobachtet [9]. Sie erfolgt hier wie dort über eine gemeinsame axiale Kante, wodurch die üblicherweise beim Zinn [10] beobachtete Geometrie des zentralen Sn–O–Vierringes (Abb. 2) mit spitzen Winkeln am Zinn (hier: 69.7°) und stumpfen Winkeln am Sauerstoff (hier: 110.3°) noch am einfachsten zu verwirklichen ist. Sie führt jedoch zwangsläufig zu der starken Verzerrung der Achse innerhalb der trigonalen Bipyramide.

Die Unterschiede bei den Sn–O-Abständen des zentralen, rautenförmigen Sn–O–Vierrings (vgl. Tab. 3) folgen aus den unterschiedlichen Positionen (axial, äquatorial), die die verbrückenden Alkoxidgruppen (μ -OR) innerhalb der trigonalen Bipyramiden an den beiden Zinnatomen einnehmen, und entsprechen damit

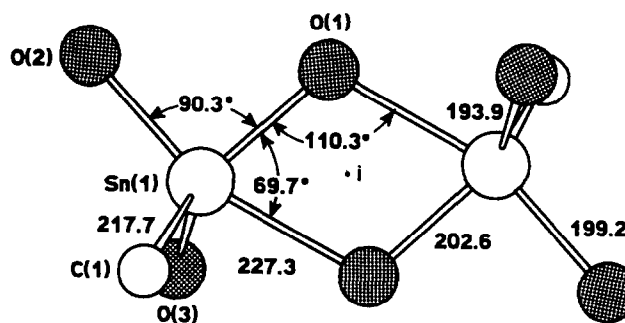


Abb. 2. Vergrößerte Darstellung des zentralen Sn–O–Vierringes in dem dimeren Molekül des Isopropylzinntriisopropoxids mit den wichtigsten Bindungsabständen (pm) und -winkeln ($^\circ$). Die Sauerstoffatome der Alkoxidgruppen sind als gepunktete Kugeln, die Zinnatome als große offene, die C(1)-Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen als kleine offene Kugeln dargestellt.

den Erwartungen [8]. Ähnliches gilt für die beiden nicht verbrückenden Alkoxidgruppen (OR_{exo}), so daß man für die Sn–O-Abstände in **1** insgesamt die im Folgenden wiedergegebene Abstufung findet.

$$d(\text{Sn}-\text{OR}_{exo})_{\text{äq}} < d(\text{Sn}-\text{OR}_{exo})_{\text{ax}} < d(\text{Sn}-\mu\text{OR})_{\text{äq}} < d(\text{Sn}-\mu\text{OR})_{\text{ax}}$$

193.9	199.2	202.6	227.4
-------	-------	-------	-------

Inwieweit die Stellung des organischen Restes relativ zur Alkoxidgruppe ähnlich wie in oktaedrisch aufgebauten Monoorganozinnverbindungen der Stöchiometrie $[\text{RSnX}_5]^-$ und RSnX_3L_2 [11] bindungsverkürzend oder -verlängernd wirkt, läßt sich anhand dieses ersten Beispiels einer trigonal-bipyramidalen Koordination vom Typ $\{\text{RSnO}_4\}$ nicht feststellen. Es ist bemerkenswert, daß der Sn–O-Abstand beim axialen, exoständigen Alkoxidliganden [193.9 pm; trigonal-bipyramidale Koordination] praktisch identisch ist mit dem im $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ [194.7 pm; tetraedrische Koordination] [12] und dem mittleren Sn–O-Abstand zu den beiden exoständigen Alkoxidresten im dimeren

$\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_4 \cdot {}^i\text{PrOH}$ [194.8 pm; oktaedrische Koordination] [12,13].

In der Gasphase liegt **1** monomer vor, da im Massenspektrum der Verbindung nur ein Molekülion M^+ mit einer Massenzahl $m/e = 339$ auftritt, das eindeutig dem monomeren Molekül ($M_m = 339.06$ g/mol) zugeordnet werden kann.

Die chemischen Eigenschaften der Verbindung leiten sich aus ihrer Verwandtschaft mit den Zinn(IV)-alkoxiden, $\text{Sn}(\text{OR})_4$, ab. Bei der Hydrolyse mit überschüssigem Wasser bildet **1** ein farbloses Pulver, das sich als röntgenamorph erweist, und im ${}^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum ein einzelnes Resonanzsignal ($\delta = -306.3$ ppm) aufweist. Beides weist auf eine weitgehend ungeordnete Struktur dieses Hydrolyseproduktes hin, in der die Zinnatome fünffach koordiniert sind. Demgegenüber entsteht bei schonender Hydrolyse von **1** in organischen Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO bevorzugt die oligomere Zwischenstufen des $[\text{}^i\text{PrSn}]_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6^{2+}$ -Ions (**2**), das dann in

TABELLE 3. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) innerhalb des Moleküls $[\text{}^i\text{PrSn}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2$ mit den Standardabweichungen der letzten Stelle(n) in Klammern

<i>Zinn-Kohlenstoff-Sauerstoff-Grundgerüst</i>			
Sn(1)–O(1)	202.6(4)	O(1)–Sn(1)–O(2)	90.3(1)
Sn(1)–O(2)	199.2(4)	O(1)–Sn(1)–O(3)	118.4(2)
Sn(1)–O(3)	193.9(6)	O(1)–Sn(1)–C(1)	122.9(3)
Sn(1)–C(1)	217.7(9)	O(1)–Sn(1)–O(1 ⁱ)	69.7(2)
Sn(1)–O(1 ⁱ)	227.3(4)	O(2)–Sn(1)–O(3)	99.6(2)
		O(2)–Sn(1)–C(1)	108.4(2)
		O(2)–Sn(1)–O(1 ⁱ)	158.4(2)
		O(3)–Sn(1)–C(1)	110.9(3)
		O(3)–Sn(1)–O(1 ⁱ)	83.6(2)
		C(1)–Sn(1)–O(1 ⁱ)	90.0(2)
		Sn(1)–O(1)–Sn(1 ⁱ)	110.3(2)
<i>Alkoxidgruppen</i>			
<i>n</i>	O(<i>n</i>)–C(<i>n</i> 1)	C(<i>n</i> 1)–C(<i>n</i> 2)	C(<i>n</i> 1)–C(<i>n</i> 3)
1	142.5(9)	153.1(10)	149.3(11)
2	142.5(8)	151.0(11)	150.7(12)
3	142.3(10)	148.1(15)	152.8(14)
<i>Organische Gruppe</i>			
C(1)–C(2)	151.5(13)		
C(1)–C(3)	147.1(14)		
	<i>n = 1</i>	<i>n = 2</i>	<i>n = 3</i>
Sn(1)–O(<i>n</i>)–C(<i>n</i> 1)	129.5(3)	128.1(5)	126.6(5)
O(<i>n</i>)–C(<i>n</i> 1)–C(<i>n</i> 2)	110.4(6)	110.1(7)	107.7(8)
O(<i>n</i>)–C(<i>n</i> 1)–C(<i>n</i> 3)	112.9(6)	108.0(6)	109.1(7)
C(<i>n</i> 2)–C(<i>n</i> 1)–C(<i>n</i> 3)	112.9(5)	111.1(6)	109.5(8)
Sn(1)–C(1)–C(2)	112.7(6)		
Sn(1)–C(1)–C(3)	110.0(7)		
C(2)–C(1)–C(3)	113.2(7)		

Gegenwart geeigneter Anionen in Form von kristallinen Salzen wie z.B. dem $2 \cdot [\text{NO}_3]_2 \cdot 2\text{DMF}$ [14] abgefangen und isoliert werden kann.

4. Experimenteller Teil

4.1. Geräte

${}^{13}\text{C}/{}^{119}\text{Sn}$ -NMR: Bruker WH 90, Standard: CDCl_3 , extern, Lsgm.: CDCl_3 ; ${}^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-NMR: Varian Unity 400, Standard: SnO_2 ($\delta = -603.3$ ppm) gegen Me_4Sn ($\delta = 0$ ppm); Massenspektrum: MS 50 Kratos, Elektronenstoßionisation.

4.2. Arbeitsvorschrift

Isopropylzinn(IV)-triisopropoxid—Die nachfolgenden Reaktionen werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Argonatmosphäre mit ausgeheizten Apparaturen und absolut trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Zu einer Lösung von Kaliumisopropoxid, die aus 11.72 g (0.30 mol) Kalium in 350 ml Isopropanol (${}^i\text{PrOH}$) hergestellt wird, werden 26.80 g (0.10 mol) Isopropylzintrichlorid [15], gelöst in 50 ml ${}^i\text{PrOH}$ innerhalb von 60 min zugetropft. Dabei fällt sofort ein weißer Niederschlag von Kaliumchlorid aus. Die Lösung wird anschließend noch 4 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Niederschlag über eine Umkehrfritte abgetrennt. Das Lösemittel wird im Vakuum abdestilliert und der verbleibende Rückstand im Vakuum destilliert; Ausb.: 20.80 g (61.4% d. Th.); Sdp.: $66-68^\circ\text{C}/0.01$ torr; Smp.: $\sim 43^\circ\text{C}$. ${}^{13}\text{C}$ -NMR: δ (ppm), ${}^nJ({}^{13}\text{C}-{}^{119}/{}^{117}\text{Sn})$ (Hz): $\delta = 27.8$ (Sn-CH-), ${}^1J = 866.3/828.2$; $\delta = 20.2$ (Sn-CH(CH $_3$) $_2$), ${}^2J = 41.9$; $\delta = 67.2$ (Sn-OCH-); $\delta = 27.5$ (Sn-OCH(CH $_3$) $_2$). ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR: $\delta = -217.9$ ppm. ${}^{119}\text{Sn}$ -CP/MAS-NMR: $\delta = -364.2$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 550$ Hz. MS: $m/e = 339$ [$\text{RSn}(\text{OR})_3^+$], $I_{\text{rel}} = 4\%$, $m/e = 280$ [$\text{RSn}(\text{OR})_2^+$], $I_{\text{rel}} = 2\%$; $m/e = 237$ [$\text{RSnO}(\text{OR})^+$], $I_{\text{rel}} = 3\%$; $m/e = 179$ [RSnO^+], $I_{\text{rel}} = 100\%$, $m/e = 136$ [SnO^+], $I_{\text{rel}} = 32\%$.

4.3. Röntgenstrukturanalyse

Die wichtigsten experimentellen Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalyse enthält Tabelle 2; Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Datensammlung erfolgte auf einem Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer bei -60°C mit Mo $K\alpha$ -Strahlung und Verwendung eines Graphit-Monochromators. Die Gitterkonstanten wurden mittels least-squares Verfeinerung der Winkelpositionen von 25 zufällig gefundenen und exakt zentrierten Reflexen im Bereich $15.36^\circ \leq 2\theta \leq 31.50^\circ$ ver-

feinert. Zur Strukturlösung wurden die Direkten Methoden des Programms SHELXS-86 [16] verwendet. Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Programm SHELX-76 [17]. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen mit konstanten, isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen. Die Zeichnungen sind mit dem Programm KPLLOT [18] entworfen und mit dem Programm ORTEP [19] ausgeführt.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Schwerpunktprogramm Keramische Hochleistungswerkstoffe, dem Land Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. W. Hoffbauer gilt der besondere Dank für die Aufnahme der ${}^{119}\text{Sn}$ -Festkörper-NMR-Spektren.

Literatur

- 1 R.C. Mehrotra, *J. Non-Cryst. Solids*, 121 (1991) 1.
- 2 C. Sanchez, J. Livage, M. Henry und F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids*, 100 (1988) 65.
- 3 H. Reuter, *Adv. Mater.* 3 (1991) 258.
- 4 J. Lorbert und M.R. Kula, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3444.
- 5 D.C. Bradley, R.C. Mehrotra und D.P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, 1978.
- 6 P.D. Gaur, G. Srivastava und R.C. Mehrotra, *J. Organomet. Chem.*, 63 (1973) 221.
- 7 J.D. Kennedy, W. McFarlane, P.J. Smith, R.F.M. White und L. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1973) 242.
- 8 R.J. Gillespie und I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn und Bacon, Boston, 1991.
- 9 H. Puff, H. Hevendehl, K. Höfer, H. Reuter und W. Schuh, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 163.
- 10 P.G. Harrison, *Compounds of tin: general trends, in Chemistry of Tin* (P.G. Harrison, Hrsg.), Blackie, New York, 1989.
- 11 Vgl. (a) Y.A. Buslaev, E.A. Kravchenko, M.Y. Burtzev und L.A. Aslanov, *Coord. Chem. Rev.*, 93 (1989) 185; (b) H. Reuter und H. Puff, *J. Organomet. Chem.*, 424 (1989) 57.
- 12 M.J. Hampden-Smith, T.A. Wark, A. Rheingold und J.C. Huffman, *Can. J. Chem.*, 69 (1991) 121.
- 13 H. Reuter und M. Kremser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 598/599 (1991) 256.
- 14 H. Reuter und D. Schröder, unveröffentlicht.
- 15 H. Puff und H. Reuter, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) 57.
- 16 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86 Program for crystal structure determination*, Göttingen, 1986.
- 17 G.M. Sheldrick, *SHELX-76 Program for crystal structure determination*, Cambridge, England, 1976.
- 18 R. Hundt, *KPLLOT, Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen*, Universität Bonn, 1979.
- 19 C.K. Johnson, *ORTEP, Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge, 1965, bearbeitet von R. Hundt, Bonn, 1969.